UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
NOV 29 '56

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORIAL ADVISORY BOARD

T. BARTH-OSLO · N. L. BOWEN-WASHINGTON, D.C. · A. F. BUDDINGTON-PRINCETON, N.J. L. CAPDECOMME-TOULOUSE · E. J. CONWAY-DUBLIN · P. ESKOLA-HELSINKI P. GALLITELLI-MODENA · D. GUIMARÃES-BELO HORIZONTE · A. HADDING-LUND O. HAHN-GÖTTINGEN · H. W. HARVEY-PLYMOUTH · F. HEIDE-JENA · A. HOLMES-EDINBURGH · G. E. HUTCHINSON-NEW HAVEN, CONN. · W. Q. KENNEDY-LEEDS PH. H. KUENEN-GRONINGEN · S. LANDERGREN-STOCKHOLM · F. MACHATSCHKI-VIENNA · B. H. MASON-NEW YORK · A. MUIR-HARPENDEN · J. ORCEL-PARIS E. RAGUIN-PARIS · K. RANKAMA-HELSINKI · E. REINHARD-BASLE · TH. G. SAHAMA-HELSINKI · C. E. TILLEY-CAMBRIDGE · T. VOGT-TRONDHEIM . W. WAHL-HELSINKI T. WATANABE-TOKYO · F. WHIPPLE-CAMBRIDGE, MASS. R. WILDT-NEW HAVEN, CONN.

EDITORS

L. H. AHRENS, CAPETOWN
C. W. CORRENS, GÖTTINGEN
E. INGERSON, WASHINGTON
S. R. NOCKOLDS, CAMBRIDGE
F. A. PANETH, MAINZ
H. C. UREY, CHICAGO
JOHN VERHOOGEN, BERKELEY, CALIF.
A. P. VINOGRADOV, MOSCOW
L. R. WAGER, OXFORD
F. E. WICKMAN, STOCKHOLM

VOLUME 10 No. 3

SEPTEMBER 1956

PERGAMON PRESS · LONDON & NEW YORK

Geochim. et Cosmochim. Acta

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORS

DR. L. H. AHRENS, *Department of Chemistry, University of Capetown, Rondebosch, Cape Province, South Africa.*

PROF. C. W. CORRENS, *Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Lotzestr. 13, Göttingen, Germany.*

DR. E. INGERSON, *Geochemistry and Petrology Branch, U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C., U.S.A.*

DR. S. R. NOCKOLDS, *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England.*

PROF. F. A. PANETH, F.R.S., *Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Saarstrasse 23, Germany.*

PROF. H. C. UREY, For. Mem. R.S., *The Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies, University of Chicago, Illinois, U.S.A.*

DR. JOHN VERHOOGEN, *Department of Geology, University of California, Berkeley, California, U.S.A.*

PROF A. P. VINOGRADOV, *The Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow, U.S.S.R.*

PROF. L. R. WAGER, F.R.S., *Department of Geology and Mineralogy, The University, Oxford, England.*

PROF. F. E. WICKMAN, *Naturhistoriska Riksmuseets, Mineralogiska Avdelning, Stockholm 50, Sweden.*

VOLUME 10 No. 3 SEPTEMBER 1956

CONTENTS

PAGE

G. J. WASSERBURG, R. J. HAYDEN, and KENNETH J. JENSEN: A^{40}–K^{40} dating of igneous rocks and sediments 153

S. DEUTSCH, F. G. HOUTERMANS, and E. E. PICCIOTTO: Etudes de la radioactivité de météorites metálliques par la méthode photographique . . 166

A. PARWEL, H. v. UBISCH, and F. E. WICKMAN: On the variations in the relative abundance of boron isotopes in nature 185

P. M. JEFFERY: The radioactive age of four Western Australian pegmatites by the potassium and rubidium methods 191

Letter to the Editors:

C. J. LIEBENBERG: The spectrochemical determination of Cs in igneous rocks, using a chemical concentration procedure 196

Publishing Offices: Pergamon Press Ltd., 4 & 5 Fitzroy Square, London W.1. (EUS 4455)

Subscription per volume (including postage) (A) £5 10s. (U.S.A. $15.40); (B) For individual subscribers certifying that the journal is for their private use, £3 10s. (U.S.A. $9.80)

Back numbers, £7 ($19.60) per volume

Distributors: I. R. Maxwell & Co., Ltd., 4 & 5 Fitzroy Square, London W.1

and Pergamon Press, Inc., 122 East 55th Street, New York 22, N.Y.

PERGAMON PRESS LTD., 4 & 5 FITZROY SQUARE, LONDON W.1
PERGAMON PRESS, INC., 122 EAST 55TH STREET, NEW YORK 22, N.Y.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, Vol. 10, pp. 153 to 165. Pergamon Press Ltd., London

A^{40}-K^{40} dating of igneous rocks and sediments*

G. J. Wasserburg,† R. J. Hayden,‡ and Kenneth J. Jensen§

(*Received* 14 *February* 1956)

Abstract—The discrepancy in A^{40}/K^{40} ratios between micas and feldspars reported by Wetherill has been confirmed. Assuming no A^{40} to be inherited by potassium minerals, a branching ratio of 0·113 is calculated from dated mica samples. This implies that the micas investigated have retained 85% or more of their argon. The branching ratio of $R = 0{\cdot}085$ is interpreted to be an empirical calibration constant which corrects for argon loss. The A^{40}/K^{40} ratios in four authigenic minerals have been determined and the ages are found to be in reasonable agreement with the times assigned to the geologic periods by Holmes.

Introduction

In an earlier paper (Wasserburg and Hayden, 1955b, the authors presented a comparison of A^{40}/K^{40} ratios determined on pegmatitic potassium feldspars with the Pb-U ages of presumably cogenetic uraninites. It was concluded that the A^{40}/K^{40} ages of potassium feldspars could be brought into good agreement with Pb-U ages if a branching ratio of $\lambda e/\lambda\beta = 0{\cdot}085$ and a total decay constant $\lambda = 0{\cdot}55 \times 10^{-9}$ yr^{-1} were assumed. Similar results were also reported by Shillibeer *et al.* (1955). The latter workers had also analysed coexisting micas and feldspars from two localities and found that the A^{40}/K^{40} ratios obtained on these distinct minerals agreed within experimental error. The precision of argon analyses which they report on micas was, however, much less than for similar analyses done on feldspars. For each set of duplicate argon analyses for micas, they report a "standard deviation" of approximately 9%.

Later, Wetherill *et al.* (1955) showed that the A^{40}/K^{40} obtained from micas was almost always greater than that obtained from presumably cogenetic potassium feldspars. These workers concluded on the basis of this data that the feldspars had lost radiogenic argon relative to the micas, and therefore that the branching ratio of 0·085 was lower than the true value.

The authors have obtained data on suites of feldspars and micas which verify the data obtained by Wetherill.

In the discussion which follows, it is desirable to compare the A^{40}/K^{40} ratios obtained from micas with those obtained from the associated feldspars. For this purpose it is convenient to define the quantity:

$$r = (A^{40}/K^{40})\ \text{mica}/(A^{40}/K^{40})\ \text{feldspar}.$$

The quantity r is chosen because it is simply related to the experimentally

* This work was supported in part by AEC contract number AT(11-1)-101, and in part by a grant-in-aid from the American Petroleum Institute.

† Institute for Nuclear Studies, Department of Physics, and Department of Geology, the University of Chicago, Chicago, Illinois. *Present address:* Department of Geology, California Institute of Technology, Pasadena, California.

‡ Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois. *Present address:* Department of Physics, Montana State University, Missoula, Montana.

§ Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois.

determined values and is not subject to confusion due to the many possible choices of decay constants. Because of the logarithmic dependence of the age on the A^{40}/K^{40} ratio, the comparative ages tend to obscure the discrepancies between old samples, and for this reason have not been used.

Method

The method used for the argon determinations has been reported previously (Wasserburg and Hayden, 1954, 1955). All the samples used were fresh, and showed no sign of alteration. The potassium analyses were done by K. J. Jensen, using the following procedure:

Samples were digested in HF and $HClO_4$ in a platinum beaker until in solution and then taken to fumes of $HClO_4$ to remove F^-. The sides of the beaker were rinsed down with H_2O and the solution taken to fumes again. This rinsing and fuming operation was repeated about four times to insure the removal of F^-. The solutions were then analysed for potassium according to the procedure described by Willard and Diel (1943), wherein the sample is evaporated to near-dryness and the resulting perchlorate salts are extracted with ethyl acetate and filtered, leaving insoluble potassium perchlorate (and rubidium and caesium perchlorates if present) plus traces of the other soluble perchlorates. This insoluble perchlorate precipitate is dissolved in hot water, evaporated to dryness, and then re-extracted with ethyl acetate to yield potassium perchlorate ($RbClO_4$ and $CsClO_4$ if present) free from traces of the other soluble perchlorates which were present. The perchlorate precipitate is then filtered on glass, dried at 320°C, and weighed as $KClO_4$.

The perchlorate precipitate was then analysed for rubidium, using the flame spectrophotometer. No attempt was made to correct for caesium, which was presumed to be absent.

Each sample was run in duplicate along with a standard. In one case, the potassium determination was checked, using an isotopic dilution technique. The estimated error for samples with potassium content greater than 5% is 1% of the total potassium present.

In most cases the precision of the potassium analyses was limited by the sampling procedures used.

Experimental Results

The Pb-U ages were determined on a uraninite from the Branchville, Connecticut, pegmatite. The analytic data are presented in Table 1. The isotopic ratios given are atom ratios. The sample was taken from a fresh octahedron of uraninite

Table 1. Uraninite; Branchville, Conn.

% Pb	% U	% Th	$\frac{204}{206}$	$\frac{207}{206}$	$\frac{208}{206}$	$\frac{Pb^{206}}{U^{238}}$	$\frac{Pb^{207}}{U^{235}}$	$\frac{Pb^{208}}{Th^{232}}$
4·10	75·8	6·15	0·000114	0·0550 ± 0·0010	0·0271 ± 0·0004	367×10^6	365×10^6	318×10^6

imbedded in the country rock. The two Pb-U ages obtained agree well within experimental error. They essentially confirm the chemical Pb-U ages determined on other samples from this locality by earlier workers (see review article by RODGERS, 1952). The thorium age obtained for this sample is low, as were the thorium ages which we previously obtained on uraninites from other localities. This disagreement is still not understood.

It should be pointed out that the Pb^{207}/Pb^{206} ages are extremely sensitive to errors at young ages (at 500×10^6 yr or less), and are therefore difficult to evaluate in this region. We again assume that the true age is established when the Pb^{206}/U^{238} and Pb^{207}/U^{235} ages agree within experimental error, and that it is equal to the mean of the Pb^{206}/U^{238} and Pb^{207}/U^{235} ages.

Table 2. Pegmatitic potassium feldspar ages

Locality	$\tau(R = 0{\cdot}085$ $\lambda = 0{\cdot}55 \times 10^{-9}$ yr)	$t Pb^{206}/U^{238}$	$t Pb^{207}/U^{235}$
Spinelli Quarry, Glastonbury, Conn.	277×10^6	251×10^6*	255×10^6*
Branchville, Conn.	359×10^6	367×10^6	366×10^6
Kinkel Quarry, Bedford, N.Y.	366×10^6	351×10^6*	358×10^6*
Beitbridge, S. Rhodesia	1920×10^6	2030×10^6†	2040×10^6†

* After NIER, *Phys. Rev.* **55**, 158 (1939).
† After HOLMES and NIER, Colonial Geology and Mineral Resources, Vol. 5, H1 (1955).

A comparison of the A^{40}/K^{40} age of four potassium feldspar samples, not reported on in the previous paper, with their respective Pb-U age, is shown in Table 2. The argon ages were calculated using a branching ratio of $R = 0{\cdot}085$ and $\lambda = 0{\cdot}55 \times 10^{-9}$ yr^{-1}. In the remainder of this paper, these decay constants will be referred to as decay constants I. It is clear that the agreement obtained is good.

Three determinations were made of the A^{40} content of the Branchville microcline. The material was prepared in the fashion described previously. Three aliquots of the 10–20-mesh fraction were taken. One was powdered so that it passed 40-mesh, most of the material being finer than 80-mesh. This sample was reacted with NaOH for twenty hours at 800°C. The remaining two aliquots were reacted for twenty hours at 700°C and 980°C respectively. The argon-yields from these three determinations all agreed to within 6%. These results verify our previous observation that this extraction method gives consistent results, and further suggest that the extraction is complete.

Table 3 presents the data obtained from mica-feldspar suites. Some of the feldspar data are taken from our earlier publication. Column 5 of Table 3 gives the radiogenic A^{40} content of the samples investigated. In all of the samples reported in Tables 2 and 3 the argon was over 90% radiogenic. The mica sample from Toll Gate quarry is a few miles from the Strickland quarry, and is presumably of the same age. It is evident that these data verify the effect that $r > 1$, found by WETHERILL.

Table 3

Locality	Material	No.	% K	A^{40} cm^3 s.t.p./g $\times 10^4$	A^{40}/K^{40}	r	t(Pb-U) $\times 10^{-6}$ yr	R ($\lambda = 0{\cdot}55 \times 10^{-9}$ yr)
Strickland Quarry, Portland, Conn.	Muscovite	1	8·44	0·914 ± 0·020	0·0158	1·24	267	0·111
	Microcline*	2	10·51	0·919 ± 0·020	0·0128			
Toll Gate Quarry, Middletown, Portland, Conn.	Muscovite	3	8·42	0·915 ± 0·027	0·0159	(1·24)	(267)	(0·111)
Spinelli Quarry, Glastonbury, Conn.	Muscovite	4	8·46	0·901 ± 0·020	0·0156	1·21	254	0·116
	Microcline	5	11·30	0·994 ± 0·020	0·0129			
Quarry, Branchville, Conn.	Muscovite	6	8·42	1·362 ± 0·03	0·0237	1·39	366	0·119
	Microcline*	7	9·79	1·140 ± 0·03	0·0171			
Kinkel Quarry, Bedford, New York	Microcline	8	11·12	1·325 ± 0·03	0·0175		355	
Blackstone Lake Pit, Conger Township, Parry Sound, Ontario	Muscovite	9	8·51	4·09 ± 0·09	0·0705		994	0·107
	Microcline*	10	11·98	4·50 ± 0·09	0·0550	1·28		
	Microcline*	11	10·62	4·29 ± 0·09	0·0592	1·19		
	Albite*	12	1·32	0·411 ± 0·01	0·0456	1·55		

* Reported previously by Wasserburg and Hayden (1955).

It has been suggested by J. GOLDSMITH (personal communication) that the exsolution of sodium from mixed Na-K feldspars to form perthites might possibly be a mechanism for argon loss in feldspars. From the existence of young perthites it is known that the time necessary to complete exsolution is certainly less than 60 m.y. Therefore, this mechanism for loss would result in a convergence of mica and feldspar ages for samples over 1000 m.y. old. This conclusion is not borne out by the data.

Observations on potassium-containing plagioclase both by this group and by J. REYNOLDS (in press) indicate that the plagioclase give much lower A^{40}/K^{40} ratios than perthitic microclines. In particular, one plagioclase containing 1·3% K, which had none of the potassium-feldspar X-ray spectra, gave an A^{40}/K^{40} ratio 25% lower than the coexisting microcline. Since this potassium-containing plagioclase has not undergone exsolution, it is clear that the argon loss is not related to the exsolution process.

GOLDSMITH has also suggested that the monoclinic-triclinic transition in K feldspars (LAVES, 1952) might also result in radiogenic argon loss. The relatively slow nature of this process might cause the observed results. This can be checked experimentally by determining the A^{40}/K^{40} ratios of cogenetic monoclinic and triclinic potash feldspars.

ALDRICH and NIER (1948) have reported that some essentially potassium-free beryls contain as much as 10^{-3} cm^3 s.t.p./g of radiogenic A^{40}. While this suggests that radiogenic A^{40} may be "inherited" by some minerals, the authors feel that this is not the general explanation of the mica-feldspar discrepancy. It is known that the argon contained in natural gases is highly radiogenic (BOATO *et al.*, 1952; CZEMANSKE, WASSERBURG, FAUL, unpublished data). There is, therefore, the real possibility that such radiogenic argon could be occluded in some manner by crystallizing igneous minerals. While no definitive experiments on the occlusion of argon by igneous rocks have been made, an inference regarding the lack of "inherited" argon can be drawn from the following evidence:

(1) The A^{40}/K^{40} ratios of cogenetic feldspars differing by as much as a factor of 10 in potassium content agree to within 25%. (2) The argon ages obtained for young (Cretaceous) granites from the Sierra Nevada is very reasonable, about 90 m.y. (REYNOLDS and LIPSON, 1955). (3) In no case does the A^{40}/K^{40} ratio obtained for those micas of known age exceed the limit established by the higher values of the branching ratio ($\lambda e/\lambda_\beta = 0{\cdot}13$).

It is evident, both from this data and WETHERILL'S data, that the observed values of r have a wide range. If, however, we consider only those values of r obtained from the localities from which the value $R = 0{\cdot}085$ were determined, the values of r then lie within the very restricted range 1·23 to 1·33. The real significance of this is not clear, although it is possible that this is a reflection of some peculiar geologic or thermal history characteristic of these diversified localities. It is more probable that this is the result of regular diffusion loss of radiogenic argon.

By assuming $\lambda = 0{\cdot}55 \times 10^{-9}$ yr^{-1} and the respective Pb-U age, a branching ratio is calculated for the micas. These values are presented in the last column of Table 3. These values should strictly be interpreted as lower limits because of the possibility that the micas have lost some of their argon. The values obtained from

micas range from 0·107 to 0·119. This is in better agreement with the counting determinations than the values obtained previously using other geological materials, and indicates that the micas will most probably yield an absolute dating method. These data confirm a high value for the branching ratio as obtained by Inghram *et al.* (1950), Faust (1950), Houtermans *et al.* (1950), McNair *et al.* (1955), and other workers. Assuming that the maximum branching ratio is 0·126, it follows that these micas have retained 85% or more of their radiogenic argon.

Radiogenic argon determinations on material from Dickinson County, Michigan, are presented in Table 4. Samples 3 and 2 are different samples, taken from the same pegmatite. Although they appeared identical, their A^{40} and K contents were quite different. The A^{40}/K^{40} ratios obtained are the same within experimental error. The value of r obtained here is 1·60.

Sample 4 is from a granite dike. This rock is essentially free of mica; this dike and the pegmatite are the youngest igneous rocks in the region, and are presumably genetically related. The A^{40}/K^{40} ratios obtained on 3, 2, and 4 are in good agreement.

It is possible to calculate a minimum age for these materials by assuming the maximum values for $\lambda e/\lambda_\beta$ and λ, as determined by counting methods, and that no A^{40} has been inherited by these minerals. These values are tabulated under the column headed $t_{\min}$. They have been calculated assuming $\lambda e/\lambda_\beta = 0{\cdot}126$ and $\lambda = 0{\cdot}55 \times 10^{-9}\text{yr}^{-1}$. The minimum age for the muscovite (No. 1) is $1{\cdot}6 \times 10^9$ yr. This is considerably greater than the ages of pegmatitic rocks cutting the Grenville sediments. This determination indicates that the "arcs," as suggested by Wilson (1954), in the region of Lake Michigan are in error. This conclusion was stated previously by F. Pettijohn (personal communication) on the basis of geologic evidence. As these rocks are the youngest in that region, it is evident that this area must be included in the more primitive parts of the "continental nuclei," as postulated by Wilson.

The A^{40} content was determined on a chondritic meteorite (No. 5, Table 4). An aliquot of this sample was used by Edwards and Urey (1955) in their determination of the potassium content of stony meteorites. Their value was used in the calculation of the A^{40}/K^{40} ratio. The A^{40}/K^{40} ratio obtained is in agreement with the values obtained on two other stony meteorites by Wasserburg and Hayden (1955).

The age calculated for such old materials is very insensitive to changes in $\lambda e/\lambda_\beta$. An increase in $\lambda e/\lambda_\beta$ by 44% causes a decrease in the age by 13%. The A^{40}/K^{40} ages of meteorites which we have determined are somewhat higher than the Pb^{207}/Pb^{206} ages for similar meteorites by Patterson. Any increase in the value of $\lambda e/\lambda_\beta$ which has been considered will, therefore, not seriously affect the extent of agreement between the two methods.

The argon ages of meteorites as determined by Gerling and Pavlova (1951) in their pioneer work are $3{\cdot}0 \times 10^9$ yr and $3{\cdot}5 \times 10^9$ yr. The A^{40}/K^{40} ratios which they report are about 1/2·2 of the values which we obtained. Urey (1955) has pointed out that the potassium analyses reported by Gerling and Pavlova are higher by a factor of 2 than the values obtained by Edwards and Urey (1955) in a study of the potassium content of chondritic meteorites. He points out

Table 4

Locality	No.	Material	% K	A^{40} cm^3 s.t.p./g $\times 10^4$	A^{40}/K^{40}	r	t ($R = 0{\cdot}085$, $\lambda = 0{\cdot}55 \times 10^{-9}$ y^{-1})	t_{min}
Quarry, Sec. 19, Tw. 42 N, Ra. 29 W, Dickinson County, Mich.	1	Muscovite	8·37	9·11	0·1596			$1{\cdot}61 \times 10^9$
	2	Microcline	7·965	5·42	0·0997	1·60	$1{\cdot}49 \times 10^9$	
	3	Microcline	9·67	6·18	0·0937	1·70	$1{\cdot}45 \times 10^9$	
Granite, Groveland Mine, Sec. 31, Tw. 42 N, Ra. 29 W, Dickinson County, Michigan	4	Total granite (mica-free)	4·08	2·57	0·0922		$1{\cdot}41 \times 10^9$	
Holbrook, Chondrite	5	Total	0·088 ±0·002	0·598	0·996		$4{\cdot}76 \times 10^9$	4·17
Cobble, Bulawayan Basal Conglomerate, Sebakwia River, S. Rhodesia	6	Cobble	0·685	1·89	0·404		$3{\cdot}31 \times 10^9$	
Pebble, Manitou Conglomerate, Mosher Bay, Manitou Lake, Dist. of Kenora, Ontario	7	Pebble	1·34	3·05	0·333		$3{\cdot}02 \times 10^9$	

that the lower potassium values would place their age at about $4{\cdot}6 \times 10^9$ yr, in agreement with our determinations. Other determinations by Gerling (1951) yield ages of chondrites ranging from $0{\cdot}5 \times 10^9$ to $2{\cdot}3 \times 10^9$ yr. No analytical data are given in this report. More recent data by Gerling and Rik (1954) show a considerable variety of ages for various types of meteorites.

Thomson and Mayne (1955) have subsequently reported argon ages on chondrites which also indicate a great spread in age. Their analytical data for argon are rather uncertain due to considerable normal argon contamination and hydrocarbon background in the mass 36 to 40 region. The experience in this laboratory with samples which are over 30% contaminated has been that the calculated radiogenic argon yields are consistently lower than those obtained from clean runs.

Of the three meteorites run by Thomson and Mayne, the analytical data on Akaba are most precise. The A^{40}/K^{40} data which was obtained on this sample is in agreement with an age of $3{\cdot}8$ to $4{\cdot}4 \times 10^9$ yr, depending on the decay constants used. The argon determinations on both Brenham Township and Monze which they report, are subject to errors of about 50%. An isotopic determination of the argon extracted from Monze was not reported. The total argon extracted from this sample is only 30% greater than that which they report in a "blank." The argon extracted from Brenham Township was only 13% radiogenic, as determined by an isotopic determination. From the experimental uncertainties in the determination of the ratio of A^{36}/A^{40}, it follows that the argon content of this meteorite is uncertain to about 33%. The method which they used for potassium analysis is the rapid-flame photometric method developed by Shapiro and Brannock, U.S.G.S. Edwards (1955b) has reported a value for the K content of Brenham Township which is about one half of the value reported by Thomson and Mayne. Although we recognize that pallasites are rather heterogeneous, this discrepancy further suggests that the age determined on Brenham may be subject to considerable error.

The various ages obtained on meteorites appear to fall into two distinct groups; one group of seven meteorites having an age of about $4{\cdot}5 \times 10^9$ yr (Wasserburg and Hayden, 1955; Patterson, 1955; Thompson and Mayne, 1955—Akaba; Schumacher, 1955); a second group showing a spectrum of ages ranging from 500 m.y. to 3000 m.y. The data obtained by Reed and Turkevitch (1955) on the uranium content of iron meteorites places the U-He ages, as determined by Paneth, Mayne, Reasbeck, *et al.* (1953), in doubt. This fact, plus the uncertainty in the intensity of the cosmic-ray flux throughout all of geologic time, makes it difficult to evaluate the helium ages. For this reason, those data are not discussed here.

It is hoped that the careful application of modern analytical techniques will clarify the problem of the multiplicity of ages for meteorites.

The age of the earth as determined by Patterson (1953) is $4{\cdot}6 \times 10^9$ yr. Excluding the Sr-Rb ages as determined by the optical spectrographic method, the oldest rocks found on the earth are $2{\cdot}65 \times 10^9$ years old. This great gap of 2×10^9 yr is equal to what was thought to be the totality of geologic time a few years ago. A preliminary attempt to close this gap has been made by determining

A^{40}/K^{40} ratios on cobbles contained in sediments cut by very old pegmatites. Sample #7 is a pebble from the Manitou Lake conglomerate, collected by F. J. Pettijohn. Dr. Pettijohn had previously concluded, on the basis of geologic evidence, that this conglomerate was profoundly old. Using decay constants 1, the age calculated is $3{\cdot}0 \times 10^9$ yr. Sample #6 is a pebble from the Bulawayan basal conglomerate. This series is cut by a pegmatite $2{\cdot}65 \times 10^9$ yr old. Sample #6 was obtained through the kind offices of Dr. A. M. Macgregor. The age calculated is $3{\cdot}3 \times 10^9$ yr. The A^{40}/K^{40} ratios obtained on these samples are the largest so far reported for terrestrial rocks. Both of the samples investigated were somewhat altered and deformed, and they are essentially albitic in composition and contain no mica. This evidence suggests that these ages calculated with the lower value of $\lambda e/\lambda_\beta$ are lower limits to the true age. These experiments indicate that it would be profitable to analyse other such samples, which are known stratigraphically to be very ancient, in order to close further the remaining gap of $1{\cdot}3 \times 10^9$ yr between the formation of the earth and the oldest known crustal rocks. The fact that these samples appear to have retained a considerable portion of their radiogenic argon indicates that it may be possible to use the argon dates of pebbles and cobbles in coarse elastic sediments as an aid in geologic studies of source areas.

The Dating of Sedimentary Materials

The concept of geologic time is related to two very different observations: (1) The sequential and crosscutting relationships of sedimentary and igneous rocks, and the distribution of "index" fossils. (2) The "absolute" time as determined on particular minerals utilizing long-lived natural radio activities. The opportunities for utilizing both methods in order to establish in detail an absolute geologic time has been hampered because of the rarity of certain radioactive minerals and because of the profound difficulties inherent in correlating the occurrence of an igneous intrusion with an "event" in stratigraphic time. A detailed consideration of the correlations made by Holmes in the construction of his time-scale makes this problem evident. It was frequently necessary for him to assign a stratigraphic age to pegmatitic bodies which were in no clear way related to a sedimentary series (A. Knopf, 1949).

Because of the fundamental importance of this problem, a preliminary investigation of the applicability of the A^{40}/K^{40} method to the dating of authigenic sedimentary minerals was made. The data obtained for three glauconites and an authigenic feldspar are presented in Table 5.

Examination of the glauconites used showed no feldspar or mica cores. Foraminifera were evident in the two younger samples. The clay fraction was removed from each sample by thorough washing, and a pure glauconite separation made, using the isodynamic separator after vacuum drying. These precautions are necessary because the presence of unaltered detrital cores of ancient potassium minerals would affect the results. For young samples, the problem is most severe. For example, an Eocene glauconite containing 1% of detrital feldspar 10^9 yr old will give an age in error by 20%.

Table 5. Authigenic sedimentary minerals

Locality	No.	Material	Stratigraphic age	% K	A^{40} cm^3 s.t.p./g	A^{40}/K^{40}	$t(R = 0{\cdot}085,$ λ $0{\cdot}55 \times 10^{-9}$ y$^{-1})$
Sparta, Wisc.	1	Glauconite	Franconian Fm. Cambrian	5·17	$1{\cdot}027 \times 10^{-4}$	0·0291	574×10^6
Mystery Cave, Spring Valley, Minnesota. SE $\frac{1}{4}$, Sec. 19, T. 102 N, R. 12 W.	2	Feldspar	Lower Dubuque Fm. Ordovician	11·05	$1{\cdot}85 \times 10^{-4}$	0·0246	496×10^6
2·5 m S. of Moorestown, Burlington Co., New Jersey	3	Glauconite	Marshalltown Fm. Upper Cretaceous	5·40	$1{\cdot}51 \times 10^{-5}$	0·00409	$92{\cdot}6 \times 10^6$
Pit, Birmingham, Burlington Co., New Jersey	4	Glauconite	Hornerstown Fm. Basal Tertiary	6·00	$1{\cdot}21 \times 10^{-5}$	0·00296	$67{\cdot}6 \times 10^6$

The authigenic feldspar used was obtained from S. Goldich. It is described by M. Weiss (1954). The criterion which we have used to determine whether a feldspar is authigenic is that it should contain almost no sodium. This criterion was used previously by Y. Baskin (thesis, University of Chicago, 1955), and is based on the known exsolution of Na and K feldspars at low temperatures.

The A^{40}/K^{40} ratios as measured (Table 5) fall in the proper sequence as determined by their stratigraphic age. The ages calculated with decay constants I agree reasonably well with the ages given by Holmes for their respective periods. Because of the uncertainties inherent in both the argon method and the Holmes time-scale, it is difficult to make exact comparisons between the ages. Certain dates on the time-scale are suspect, due to uncertainties in the absolute age (i.e. the Cambrian dates determined by Nier (1939) on material from the Kolm are $t_{206} = 388$, $t_{207} = 442$, $t_{207/206} = 770$, m.y.) and others, such as the Devonian date (Strickland Quarry, Portland, Conn.), due to lack of stratigraphic correlation.

The fundamental problems associated with dating authigenic minerals, without regard to the uncertainty of the decay constants of K^{40} and the possibility of argon loss, are as follows: (1) The possibility that the authigenic minerals may "inherit" radiogenic argon from pre-existing minerals which they replace. (2) The uncertainty in the time after sedimentation at which the authigenic mineral formed.

The existence of glauconites (which are not second cycle) in sediments as young as 1 m.y. suggests that the time necessary to form these minerals is short. It is not possible to exclude any of these effects on the basis of the few data presented here.

Our sediment ages are in accord with the lower Oligocene date determined previously by Gentner, Prag, *et al.* (1954) on sylvite from the Buggingen salt deposits. Recalculating their age, using $R = 0{\cdot}085$ in order to compare the data, an age of 35 m.y. is obtained for the lower Oligocene.

These dates are also in accord with the determination done in 1950 by Inghram *et al.* on sample sylvite from Stassfurt. This deposit is of Permian age. The data they obtained give a recalculated age of 140 m.y.

It should be pointed out that this consistency will not be affected by a change in the values of the decay constants.

Conclusions

For the suite of micas investigated, it appears that the radiogenic A^{40} has been retained to the extent of 85% or better. The pegmatitic potassium feldspars are shown to have lost approximately 30% of their radiogenic argon in comparison with the micas. This disproves our previous contention that the feldspars have retained their argon. The value of $R = 0{\cdot}085$ is, therefore, an empirical calibration constant which corrects for diffusional losses from the pegmatitic feldspars investigated. From the samples studied, it would appear that the branching ratio of 0·085 will bring the calculated ages of feldspars into reasonable agreement with the "true" age. No case has yet been reported for which the value of $R = 0{\cdot}085$ yields an excessive age for potassium feldspars. Because of the empirical nature of this

calibration, the A^{40}/K^{40} dating method as applied to potassium feldspars should be applied with caution.

It is always possible to assign a lower limit to the true age by the argon method if it can be assumed that no A^{40} is inherited in potassium minerals. The criterion of agreement between the A^{40}/K^{40} ratio for several different samples of a given mineral species from a given occurrence should always be used in any attempt to evaluate the age. While the micas seem to offer a species for absolute dating, it is still absolutely necessary to obtain the minimal evidence of consistency before an estimate of the age can be made. Further comparisons between good Pb-U ages and A^{40}/K^{40} ages are necessary before the argon method can be considered to be established.

Acknowledgements—The authors wish to thank both Professors M. G. Inghram and H. C. Urey for the many stimulating discussions we had while enjoying the hospitality of their laboratories.

This work could not have been done without the generous aid and co-operation given by J. Rodgers, Yale University; J. Webb Peoples, Wesleyan University; F. J. Pettijohn, Johns Hopkins University; H. James, U.S.G.S.; A. M. Macgregor, Salisbury, Southern Rhodesia; S. Goldich, University of Minnesota; H. Glass, Illinois Geological Survey; and M. E. Johnson, New Jersey Department of Conservation.

References

Aldrich T. and Nier A. (1948) *Phys. Rev.* **74,** 1950.
Amirkhanov K., Gurvich I., Sardarov S. (1955) *Izvestiia Akad. Nauk., S.S.S.R. Geologicheskaia No.* **7,** 80.
Boato G., Careri G., and Santangelo M. (1952) *Nuovo Cim.* IX 1.
Edwards G. and Urey H. C. (1955) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 161.
Edwards G. (1955b) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **8,** 292.
Faust W. R. (1950) *Phys. Rev.* **78,** 150.
Gentner W., Goebel K., and Prag R. (1954) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5,** 124.
Gerling E. K. and Pavlova T. G. (1951) *Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R.* **77–1,** 85. *Priroda Izd. Akad Nauk., S.S.S.R., Moskva* **40–10,** 83.
Gerling E., Rik K. *Meteoritika* (1954) **XI,** 117.
Houtermans F. G., Haxel O., and Heintze J. (1950) *Z. Physik.* **128,** 657.
Inghram M. G., Brown H., Patterson C., and Hess D. C. (1950) *Phys. Rev.* **80,** 916.
Knopf A. (1949) *Genetics, Paleontology and Evolution,* Princeton Press.
Laves F. (1952) *J. Geol.* **60,** 444.
McNair A., Glover R., and Wilson H. (1955) *Phys. Rev.* **99,** 771.
Nier A. O. (1939) *Phys. Rev.* **35,** 153.
Paneth F. A. and Mayne K. I. (1953) *Nature* **172,** 200.
Paneth *et al.* (1953) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3.**
Patterson C. C. (1953) *Nuclear Processes in Geologic Settings* ; (1955) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 151.
Reed G. W. and Turkevich A. (1955) in press.
Reynolds J. and Lipson J. (1955) in press.
Rodgers John (1952) *Amer. J. Sci.* **250,** 411.
Schumacher E. (1955) *The Sr^{87}-Rb^{87} Age of Pasamonte,* in press.
Shillibeer H. A. and Russell R. D. (1954) *Canad. J. Phys.* **32,** 681.
Shillibeer H. A. and Watson K. (1955) *Science* **121,** 33.
Thomson S. J. and Mayne K. I. (1955) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 169.

Urey H. C. (1955) *Nature* **175,** 321.
Wasserburg G. J. and Hayden R. J. (1954) *Phys. Rev.* **93,** 645; (1955A) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 51; (1955B) *Phys. Rev.* **97,** 86.
Weiss M. P. (1954) *Sedimentary Petrology* **24,** 270.
Wetherill G., Aldrich L. T., and Davis G. L. (1955) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **8,** 171.
Willard H. and Diehl H. (1943) *Advanced Quantitative Analysis,* D. Van Nostrand Co., Inc., pp. 256-257.
Wilson (1954) *The Earth as a Planet,* edited by G. P. Kuiper, University of Chicago Press.

Note added in proof—

The mica-feldspar discrepancy has also been observed by E. Gerling, whose results are referred to by K. Amirkhanov *el al.* (1955).

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, Vol. 10, pp. 166 to 184. Pergamon Press Ltd., London

Etude de la radioactivité de météorites métalliques par la méthode photographique

S. Deutsch,*‡ F. G. Houtermans,† et E. E. Picciotto*

(*Received* 27 *April* 1956)

Résumé—On a étudié par la méthode des émulsions photographiques nucléaires la radioactivité alpha de deux échantillons de météorites métalliques: Toluca (Hambourg) et Carbo. On décrit la procédure utilisée pour la préparation des échantillons, l'exposition et le développement photographique, le contrôle du fading et du background et l'observation microscopique. Les météorites ont été exposées 140 jours à des plaques Ilford C-2. Deux mille particules alpha réparties sur 36 cm² des plaques témoins et des plaques exposées aux météorites ont été comptées et localisées, leurs vraies longueurs ont été mesurées. L'analyse de la distribution des parcours des alpha montre que plus de 85% des alpha émis par les météorites doivent être attribués à une contamination de la surface de l'échantillon par du polonium, malgré les précautions prises. Il faut noter que cette contamination correspond à la présence de 100 atomes seulement de polonium par cm². Pour minimiser la contribution de la contamination de la surface des plaques et des échantillons, on a calculé les concentrations en uranium et thorium en se basant seulement sur les traces d'alpha ayant un parcours résiduel dans l'émulsion inférieur à 15 microns (parcours de l'alpha du Th-232). Vu l'importance relative du background, on peut seulement donner des limites supérieures des concentrations, qui sont pour les deux échantillons:

$$U < 0{,}6 \cdot 10^{-8}\ \text{g/g}\ (\text{Th} = 0)$$

$$\text{Th} < 2 \cdot 10^{-8}\ \text{g/g}\ (U = 0).$$

Ces limites sont très proches des valeurs trouvées par le groupe de Paneth sur d'autres échantillons de ces mêmes météorites. On a aussi déterminé une valeur maximum de 10^{-7} g/g pour la concentration en uranium dans la troïlite de Toluca.

Dans l'état actuel de la technique, les limites de détection correspondent à des concentrations en uranium et thorium de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ g/g. La distribution des parcours des alpha sur les plaques témoins montre que 90% du background de surface des plaques provient du radon de l'air. Il serait donc possible dans les meilleures conditions d'exposition d'abaisser le background d'un facteur 10 et de détecter des concentrations en uranium et thorium de $5 \cdot 10^{-9}$ g/g.

1. Introduction

(a) *Position du problème*

On sait que la concentration et le mode de distribution de l'uranium et du thorium dans les météorites métalliques sont liés à un certain nombre de problèmes importants tels que: la détermination de l'abondance cosmique de ces deux éléments, la génération radioactive de chaleur dans le globe terrestre et les planètes, la composition isotopique du "Plomb primitif" (Brown, 1947; Houtermans, 1947) et l'âge du système solaire (Patterson, Tilton et Inghram, 1955; Houtermans, 1953; Patterson, 1955), la production d'hélium dans les météorites comme mesure de l'intensité du rayonnement cosmique dans l'espace interplanétaire (Houtermans, 1954).

Enfin, la concentration de ces deux radioéléments joue un rôle fondamental dans le problème de la détermination de l'âge des météorites par la méthode à l'hélium,

* Laboratoire de Physique Nucléaire de l'Université Libre de Bruxelles.
† Institut de Physique, Berne.
‡ Attachée à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires, Bruxelles.

méthode qui est la seule applicable pour le moment aux météorites métalliques alors que les météorites silicatées se prêtent à l'application des méthodes basées sur le rapport argon-potassium ou sur la composition isotopique du plomb.

C'est à PANETH et à son école que l'on doit la grande majorité des mesures d'uranium et la totalité des mesures de thorium et d'hélium dans les météorites métalliques (ARROL, JACOBI, et PANETH, 1942; DALTON, PANETH, REASBECK, THOMSON, et MAYNE, 1953.)

L'interprétation des âges déduits de ces mesures a subi une évolution complexe. Jusqu'en 1947, on a supposé que tout l'hélium trouvé était dû à la désintégration de l'uranium et du thorium, les âges calculés sur la base de cette hypothèse se sont montrés extrêmement variables et certains d'entre eux atteignaient des valeurs de l'ordre de $7 \cdot 10^9$ ans (ARROL, JACOBI, et PANETH, 1942), considérablement plus élevées que l'âge admis à ce moment pour la formation de la croûte terrestre (GERLING, 1942; HOLMES, 1946, 1947; HOUTERMANS, 1946, 1947) et même la formation de l'univers.

Cette situation a été complètement renversée par la découverte que la majeure partie de l'hélium contenu dans les météorites métalliques résultait de réactions nucléaires provoquées par le rayonnement cosmique. Cette origine "cosmogénique" de l'hélium a été suggérée indépendamment par BAUER (1947, 1948) et HUNTLEY (1948) et prouvée par les analyses isotopiques démontrant la présence d'hélium-3, publiées par PANETH, REASBECK, et MAYNE (1952, 1953). Ces auteurs ont pu classer les échantillons analysés en 3 groupes: le groupe I contient les échantillons dans lesquels la grande majorité de l'hélium trouvé est cosmogénique; le groupe II, ceux qui contiennent des quantités d'helium radiogénique du même ordre de grandeur que l'hélium cosmogénique; le groupe III réunit les échantillons dans lesquels l'hélium total est en-dessous des limites de détection.

En soustrayant la contribution de l'hélium cosmogénique, DALTON, PANETH, REASBECK, THOMSON, et MAYNE (1953) ont pu estimer les âges du groupe II. Ils ont aussi fixé une limite supérieure aux âges du groupe III; ils arrivent à la conclusion que la plupart des météorites métalliques du groupe II ont un âge compris entre 100 et 200 millions d'années et que celles du groupe III indiquent des âges inférieurs à un million d'années.

D'après PANETH (1954a, 1954b), ces âges représentent le temps écoulé depuis la dernière cristallisation de la météorite. Se basant sur ses expériences sur la perte d'hélium par échauffement (PANETH, 1939), il rejette la possibilité d'une perte importante d'hélium par diffusion après cristallisation de la masse métallique. UREY (1955a), par contre, dénie toute signification générale définie de ces âges; il donne diverses objections contre la possibilité de trouver des âges si variables et si inférieurs à l'âge des météorites silicatées qui est de l'ordre de $4{,}5 \cdot 10^9$ ans, déterminé soit par le rapport argon-potassium (GERLING et PAVLOVA, 1951; WASSERBURG et HAYDEN, 1955; THOMSON et MAYNE, 1955), ou le rapport rubidium-strontium (SCHUMACHER, 1956) soit par la composition isotopique du plomb (PATTERSON, 1955) ou encore par la methode à l'hélium (REASBECK et MAYNE, 1955).

UREY, se basant sur des considérations thermodynamiques (UREY, 1955b), montre aussi que les coefficients de partage de l'uranium et du thorium

entre la phase métallique et la phase silicatée ou sulfurée (?) des météorites doivent être de l'ordre de 10^{-12} et 10^{-16} et la concentration de ces deux éléments pratiquement nulle dans la phase métallique des météorites. L'uranium et le thorium trouvés seraient entièrement concentrés dans les inclusions de silicates et de sulfures (?), l'hélium produit par la désintégration de ces éléments serait susceptible de diffuser facilement le long des fissures et interstices dans lesquels sont logées ces inclusions. Au contraire, l'hélium cosmogénique qui est distribué d'une façon homogène dans toute la masse n'aurait pas de possibilité de diffuser. Comme l'a souligné Urey et aussi Singer (1954), ce mode de distribution de l'uranium et du thorium expliquerait que les météorites puissent perdre différentiellement l'hélium radiogénique et conserver leur hélium cosmogénique.

Paneth, Martin, et Thomson (1955) soulignent cependant que la présence d'uranium dans des météorites métalliques homogènes sans inclusions microscopiques visibles est une grave objection à cette idée et que de plus, rien ne prouve que les phases métalliques et silicatées des météorites sont en équilibre thermodynamique (Reasbeck et Mayne, 1955).

La thèse de Urey a récemment reçu un support expérimental important avec les mesures de Reed et Turkevitch (1955) qui sont discutées plus loin. Ces auteurs, analysant par activation neutronique deux échantillons de météorites, ont trouvé des concentrations en uranium beaucoup plus basses que celles trouvées par le groupe de Paneth sur d'autres échantillons de ces mêmes météorites. Cette discordance reste pour le moment inexplicable étant donné l'expérience et l'autorité des deux groupes de chercheurs dans les techniques qui ont été appliquées.

Il nous a semblé particulièrement intéressant d'appliquer à ce problème la technique des émulsions nucléaires qui permet de mesurer des activités alpha très faibles. C'est aussi la seule technique à l'heure actuelle qui permettrait d'étudier la distribution de l'activité alpha à l'échelle microscopique.

Dans le cadre des applications de la technique photographique à l'étude de la radioactivité des roches (Buttlar et Houtermans, 1951; Picciotto, 1950, 1952), nous avons commencé, il y a plusieurs années déjà, à étudier l'activité de météorites métalliques par cette technique. Les difficultés expérimentales se sont révélées beaucoup plus grandes que nous ne l'avions pensé au premier abord. Bien que nous n'ayons pu aboutir à des conclusions très positives, il nous a semblé utile, vu le regain d'actualité de ce problème, de publier ici les résultats obtenus jusqu'à présent en insistant sur les difficultés et les causes d'erreurs qui se sont présentées. Nous espérons que la publication de ce travail, dont le titre devrait être plutôt "Comment ne pas mesurer la radioactivité des météorites par la méthode photographique," pourra être d'une certaine utilité aux chercheurs qui s'engageraient dans ce problème.

(b) *Données sur l'uranium et le thorium dans les météorites métalliques*

Les météorites métalliques sont les objets naturels les moins radioactifs connus; leurs teneurs en uranium et thorium sont environ mille fois inférieures à celles des roches granitiques. Les très faibles concentrations à mesurer et les risques de contamination rendent difficile la détermination de l'uranium et du thorium.

Les premières mesures dignes de confiance sont celles de Arrol, Jacobi, et

Paneth (1942); elles portent sur six météorites et ont été effectuées par la méthode du radon et du thoron. La moyenne de leurs résultats donne:

$$\text{Uranium} = 0{,}7 \cdot 10^{-8}\ \text{g/g}$$

$$\text{Thorium} = 4 \cdot 10^{-8}\ \text{g/g}.$$

Par la mesure du radon également, Davis (1950) trouve, sur 7 météorites métalliques une valeur moyenne de:

$$\text{Uranium} = 0{,}33 \cdot 10^{-8}\ \text{g/g}.$$

Pour la bibliographie des travaux antérieurs à 1942, nous renvoyons aux deux articles ci-dessus.

Une importante contribution a été apportée par le groupe de Durham (Dalton, Golden, Martin, Mercer, et Thomson, 1953a; Dalton, Paneth, Reasbeck, Thomson, et Mayne, 1953b), qui a analysé le thorium et l'uranium dans 19 météorites métalliques. L'uranium a été mesuré à la fois par fluorimétrie et par le radon, le thorium par le thoron et par l'activité alpha du ThC. Les valeurs trouvées sont les suivantes:

$$\text{Uranium} = 0{,}1 - 1 \cdot 10^{-8}\ \text{g/g}$$

$$\text{Thorium} = <1 - 10 \cdot 10^{-8}\ \text{g/g}$$

Reed et Turkevitch (1955), analysant des échantillons des météorites Thunda et Tamarugal par activation neutronique, ne trouvent aucune trace détectable d'uranium; leur limite de détection étant de l'ordre de 10^{-10} g/g. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Dalton *et al.* (1953) qui trouvent pour ces deux météorites des concentrations en uranium de $30–50 \cdot 10^{-10}$ g/g. Il est important de noter que les déterminations de Reed et Turkevitch ont porté à la fois sur l'uranium-238 mesuré par le neptunium et l'uranium-235 mesuré par les produits de fission (barium), et d'autre part que leur méthode est moins sensible à la contamination que les méthodes précédentes.

En conclusion, l'ordre de grandeur des concentrations en uranium et thorium des météorites métalliques n'est certainement pas supérieur à 10^{-8} g/g. Les déterminations de Reed et Turkevitch, qui ne portent encore que sur deux èchantillons, suggèrent des concentrations réelles encore cent fois plus basses.

(c) *Application de la méthode photographique*

L'application de la méthode photographique (autoradiographie des particules alpha) à ce problème présente à la fois des avantages et des difficultés.

Cette méthode permet de mesurer l'activité due aux émetteurs alpha des familles de l'uranium et du thorium. Dans un cas comme celui-ci où l'activité est très faible, il sera impossible de mesurer le rapport uranium-thorium par la distribution des parcours des alpha (Curie, 1946; Buttlar et Houtermans, 1951). On pourra néanmoins fixer une limite supérieure à l'uranium et au thorium en leur attribuant respectivement toute l'activité alpha mesurée et en supposant que l'équilibre radioactif est établi. La principale raison du déséquilibre pourrait être la diffusion du radon dans l'échantillon.

La plaque photographique est le détecteur de particules alpha le plus sensible connu; la limite de sensibilité de la méthode est fixée par la contamination de surface des plaques actuellement disponibles. Cette contamination d'après les mesures de Deutsch et Dodd (1953) et Deutsch (1956) correspond à une activité de 0,25 alpha par cm^2 et par jour émise en couche épaisse par un échantillon solide contenant $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ g/g d'uranium ou $5 \cdot 10^{-8}$ g/g de thorium; c'est dire que notre limite de détection sera de l'ordre des résultats du groupe de Paneth. On verra cependant que cette contamination pourrait être abaissée d'un facteur 10.

Nous n'avons pas ici de risque de contamination par les réactifs chimiques. Par contre, la méthode est extrêment sensible à la contamination de la surface de l'échantillon. Un problème essentiel sera de trouver une préparation convenable de la surface. Un avantage appréciable est que l'on dispose d'un test très sensible de la présence de contamination: c'est la distribution des parcours des alpha; on en verra un exemple détaillé dans ce travail.

Un autre problème important, vu le très faible effet attendu au-dessus du background des plaques, est la réalisation d'une plaque témoin permettant d'estimer ce background. On peut souvent lire dans la littérature que des plaques "non exposées" ont été prises comme témoin, ce qui est dénué de signification, car, à moins de se trouver dans le vide à une distance infinie de toute matière, une plaque sera toujours exposée à quelque chose, par exemple: l'air ambiant, le papier d'emballage, les parois des récipients qui la contiennent. Il est donc nécessaire de définir dans chaque cas la façon dont le background a été estimé.

Citons comme autre source de difficultés, l'effacement de l'image latente pour les longues expositions (fading) et les effets pseudo-photographiques dus au contact du métal qui peuvent rendre les plaques inobservables.

Enfin, l'avantage unique de la méthode photographique est de pouvoir localiser l'activité alpha à l'échelle microscopique.

Nous n'avons pas rencontré dans la littérature d'applications de la méthode photographique à l'étude des météorites métalliques. Nous connaissons trois articles parus sur l'application de cette méthode à des météorites pierreuses ou à des pallasites. Le premier de Stüklin (1950) a été entièrement critiqué par Chackett *et al.* (1950); il nous semble inutile d'y revenir ici. Le second (Van Dijk, De Jäger, De Metter, 1953) témoigne d'une connaissance pour le moins imparfaite de la technique utilisée. A part qu'ils ne donnent pas d'indications sur le contrôle du fading, la réalisation des plaques témoins et la préparation de la surface de l'échantillon et qu'ils semblent avoir confondu les étoiles d'alpha dues à la contamination de l'émulsion avec celles dues au rayonnement cosmique, ces auteurs calculent les concentrations en uranium par deux méthodes différentes qui conduisent au même résultat par un accord purement fortuit, car, si l'une est exacte, l'autre est incorrecte et basée d'une part, sur la confusion entre l'effet produit par la radioactivité d'un échantillon solide extérieur et celle d'une solution imprégnant l'émulsion, d'autre part, sur une évaluation erronée de la géométrie de l'émission alpha.

Curatolo, Palumbo, et Santangelo (1955) ont étudié l'activité alpha d'une chondrite et notamment la distribution des longueurs des parcours (ou plus exactement leur projection horizontale). Ils ont mis en évidence un excès de traces

longues par rapport à la distribution théorique de l'émission en couche épaisse. Ils attribuent cet effet uniquement à la diffusion du radon et du thoron de l'échantillon. Sur la base de cette hypothèse, ils calculent le rapport uranium-thorium dans la météorite. Leur hypothèse est vraisemblable, mais l'excès de traces longues pourrait être dû aussi à la contamination de la surface de la plaque et de l'échantillon et au radon de l'air. Comme ces auteurs donnent uniquement la distribution des parcours mais aucune indication sur l'activité alpha qu'ils ont trouvée, il ne nous sera pas possible de comparer leurs résultats aux nôtres.

Dans ce qui suit, nous donnons les détails expérimentaux et la discussion des résultats obtenus sur deux échantillons de météorites métalliques.

2. Procédure Expérimentale

(a) *Description des échantillons*

Deux échantillons d'environ 4 × 8 × 0,5 cm de météorites métalliques, toutes deux appartenant à la classe des octahédrites moyennes, ont été étudiés:

Un morceau de Carbo, aimablement mis à notre disposition par le Professeur Paneth, et un morceau de Toluca (Hambourg), fourni par le Professeur Rose.

Ces deux météorites ont été analysées par le groupe de Durham pour leur teneur en helium, uranium, et thorium (Dalton *et al.*, 1953a, 1953b).

L'échantillon de Carbo étudié ici appartient à une carotte prélevée dans la masse de la météorite située au Musée de Harvard, carotte sur laquelle ont porté les mesures de Paneth et ses collaborateurs.

Ces mesures ont montré que la concentration en uranium est la même à la surface et au centre de la météorite (Paneth, Reasbeck, et Mayne, 1953). Par contre, nous ne connaissons pas la position de notre échantillon de Toluca (Hambourg) par rapport à celui analysé par Paneth *et al.* Tous deux proviennent de la masse se trouvant au Musée de Hambourg.

Les teneurs en uranium et thorium trouvées par le groupe de Paneth pour ces deux météorites ainsi que pour Toluca (Durham) sont données au Tableau 1.

Tableau 1. Teneur en uranium et thorium dans Carbo et Toluca d'après Dalton *et al.* (1953)

	$U \cdot 10^{-8}$g/g		$Th \cdot 10^{-8}$g/g	
	min.	max.	min.	max.
Carbo	0,54	0,60	0,49	0,87
Toluca (Hambourg)	0,18	0,22	2,11	2,65
Toluca (Durham)	0,46	0,7	0	0,6

L'échantillon de Carbo ne montre à l'examen macroscopique que des phases métalliques avec des figures de Widmanstätten bien développées; dans l'échantillon de Toluca se trouvent deux plages de troïlite (lamelles de Reichenbach) de 40 × 1 et 20 × 1 mm occupant environ 10% de la surface étudiée.

(b) *Préparation des échantillons*

Pour repérer la position de la météorite par rapport à la plaque photographique, des trous

de 1 mm de diamètre ont été forés sur le pourtour des échantillons. Par exposition à la lumière, ces trous ont laissé leur image sur la plaque photographique.

Le problème essentiel dans la méthode utilisée ici est de réduire au minimum la contamination de la surface de l'échantillon. Les surfaces ont été nettoyées en plongeant l'échantillon dans un bain d'acide nitrique 3N jusqu'à dissolution des couches superficielles. L'opération a été effectuée dans un bécher de quartz. Les réactifs utilisés ont été purifiés: l'acide nitrique pur pour analyse a été redistillé dans un appareil en pyrex et l'eau a été bidistillée dans du quartz. Les météorites ont été lavées à l'eau bidistillée pour éliminer toutes traces d'acide nitrique, puis séchées à l'abri des poussières. Nous verrons plus loin que cette méthode de nettoyage de la surface ne semble pas être la meilleure.

(c) *Exposition photographique*

Nous avons utilisé des plaques Ilford C-2 de 5 × 10 cm et de 200 microns d'épaisseur, fabriquées avec de l'émulsion spécialement purifiée par Ilford Ltd.

Chaque échantillon a été disposé entre deux plaques photographiques et conservé dans une boîte métallique émaillée contenant une couche de silicagel et maintenue à 4°C. L'exposition a été de 140 jours. L'échantillon a été maintenu en contact direct avec l'émulsion pour permettre la localisation des alpha.

Des essais préalables ont montré la nécessité de sécher complètement la météorite, d'éliminer toute trace d'acide nitrique et de conserver l'échantillon à basse température et en atmosphère sèche. Si l'on n'observe pas ces conditions, l'action réductrice du métal sur le bromure d'argent de l'émulsion produit un voile qui rend la plaque inobservable. L'exposition en atmosphère sèche et froide a pour but également de ralentir le fading.

(d) *Plaques témoins*

Comme l'effet attendu est du même ordre que le background de la plaque, il est important d'avoir un témoin significatif. Vu la difficulté de trouver un matériau moins actif que les météorites métalliques, nous avons réalisé les témoins de la manière suivante: en même temps que la plaque servant à la mesure, deux plaques de la même boîte ont été soumises aux mêmes manipulations; elles ont été appliquées émulsion contre émulsion et conservées dans la même boîte que la plaque en contact avec la météorite.

L'intérêt d'utiliser l'émulsion photographique comme témoin est que l'on peut mesurer non seulement sa radioactivité superficielle, mais aussi sa radioactivité interne. La signification du background ainsi obtenu sera discutée plus loin.

(e) *Développement*

Toutes les plaques ont été développées en même temps par la méthode du développement à deux températures (Dilworth, Occhialini, et Vermaesen, 1950) dans les conditions suivantes:

révélateur:	Amidol	4,5 g
	Acide borique	35 g
	Sulfite de sodium (anhydre)	18 g
	Bromure de potassium	8 cc.
	Eau (solution à 10%)	1000 ml

—imprégnation: 90 minutes à 5°
—stade chaud: 90 minutes à 19° à sec
—bain d'arrêt (acide acétique 1%): 10 minutes
—lavage: 30 minutes
—fixage et lavage

Ces conditions correspondent à un développement poussé pour réduire les effets éventuels du fading.

(f) *Observation*

L'observation a été effectuée avec un microscope binoculaire (Leitz Ortholux), muni d'un objectif à immersion 45× et d'oculaires 10×.

Sur la plaque photographique, on a collé un réseau formé de carrés de 0,5 mm, tous les

carrés étant numérotés, ce qui a facilité le dessin de la distribution des alpha. La position des points d'émission des alpha sur la surface de la météorite a été fixée en se référant aux trous et à leur image sur la plaque. Ce système permet de localiser à $\pm$ 0,2 mm l'origine des alpha.

Seules les trajectoires simples ayant une extrémité en contact avec la surface de l'émulsion ont été comptées, les trajectoires n'atteignant pas la surface sont évidemment dues à la contamination du verre et de l'émulsion.

La longueur de tous les alpha rectilignes a été mesurée; on a mesuré les projections horizontales avec un micromètre oculaire (1 division = 1,1 micron) et les projections verticales à l'aide de la vis micrométrique du microscope (1 division = 1 micron).

La vraie longueur a été calculée en tenant compte d'un facteur de contraction de 2,5. Celui-ci a été évalué en mesurant l'épaisseur des plaques après développement et en admettant une épaisseur de 200 microns, indiquée par le fabricant, pour l'émulsion non développée. On a seulement tenu compte des traces dont le parcours est compris entre 5 et 60 microns.

(g) *Contrôle du fading*

Pour des expositions de plusieurs mois, l'effacement de l'image latente est une source d'erreur par défaut qu'il faut contrôler. Les traces d'alpha dans nos plaques ne montraient aucun signe d'effacement; nous avons aussi vérifié l'absence de fading en prenant comme étalon la radioactivité du verre supportant l'émulsion. L'activité alpha spécifique du verre de nos plaques a été comparée avec l'activité du verre de plaques de la même série développées après 60 jours.

3. Résultats Expérimentaux

(a) *Activité alpha*

Les mesures donnent le nombre d'alpha émis par seconde et par cm^2 de l'échantillon. Pour déterminer les concentrations en uranium et thorium à partir de l'activité alpha, il faudrait connaître le rapport thorium-uranium.

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux du groupe de Paneth, nous avons calculé les activités alpha correspondant aux valeurs minimum et maximum des concentrations en uranium et thorium (voir tableau 2). Nous avons utilisé les formules classiques d'émission en couche épaisse avec les valeurs suivantes des différents paramètres (Evans, 1934; Curie, 1946):

Densité,	$d = 7{,}8$
Pouvoir d'arrêt du fer,	$K = 2{,}75 \cdot 10^{-4}$
Parcours minimum observable,	$\rho = 0{,}8$ cm d'air (soit 5 microns dans l'émulsion photographique).

Le tableau 2 donne les résultats du comptage des alpha sur les plaques témoins et les plaques exposées aux deux météorites.

(b) *Distribution des parcours des alpha*

On a représenté les résultats des mesures de longueur dans les figures 1 à 5.

Les deux couples de plaques témoins ont donné des résultats identiques quant à l'activité alpha et à la distribution des longueurs, aussi les résultats de ces mesures ont-ils été combinés en un seul histogramme (fig. 1).

Les figures 2 et 3 montrent le spectre des longueurs de tous les alpha observés, inclus l'effet du background sur les plaques exposées respectivement sur Toluca et Carbo.

Dans les distributions des figures 4 et 5, nous avons soustrait l'effet du background pour évaluer la distribution des alpha émis par les échantillons.

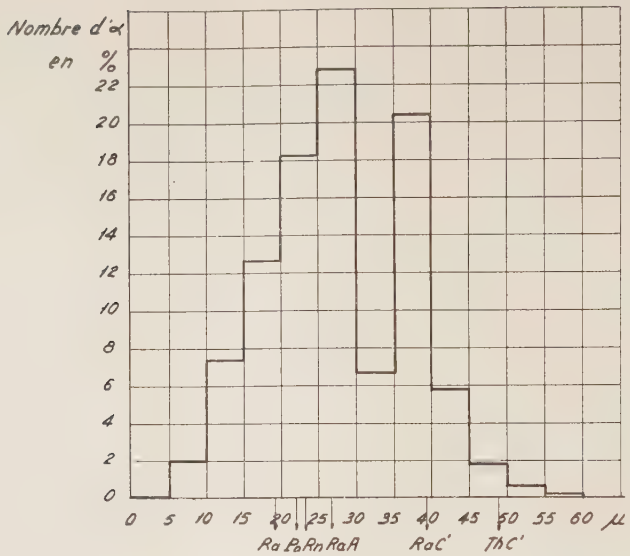

Fig. 1. Histogramme des parcours des alpha de surface dans les plaques témoins sur 493 traces.

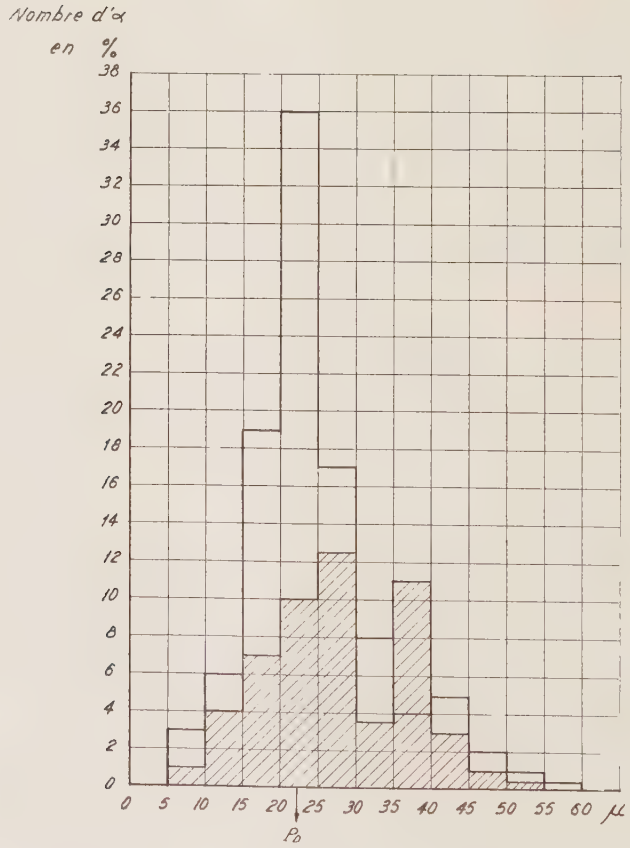

Fig. 2. Histogramme des parcours des alpha de surface dans la plaque exposée à Carbo sur 200 alpha. La partie hachurée représente le background correspondant: 110 alpha.

Fig. 7. Toluca (Hambourg)—Photographie de l'échantillon après attaque à l'acide chlorhydrique et distribution des alpha de parcours inférieur à 15 microns dans l'émulsion. On a représenté seulement les alpha de parcours résiduel inférieur à 15 μ pour minimiser la contribution de la contamination de la surface de la plaque photographique et de l'échantillon. Les cercles pleins correspondent aux trous faits dans la projection pour le repérage. Chaque point représente le point d'émission d'un alpha. On a tracé le contour des plages de troïlite. L'incertitude de la localisation des alpha sur l'échantillon est de $\pm$ 0,2 mm.

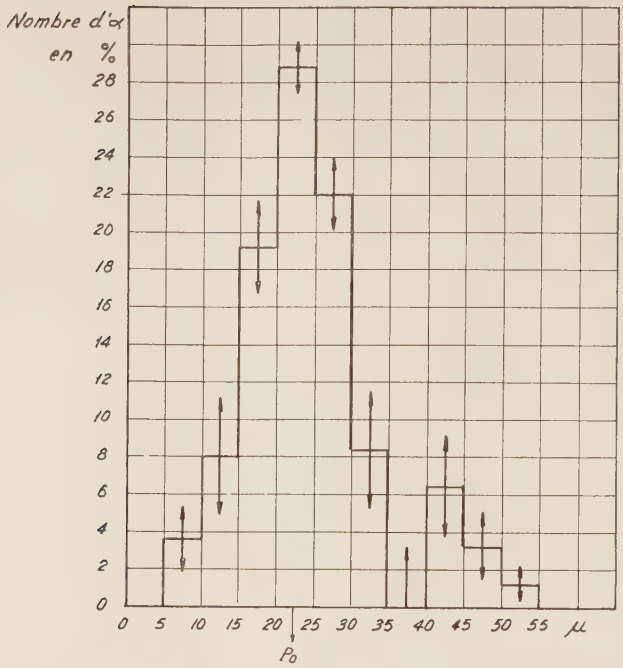

Fig. 5. Histogramme des parcours des alpha de surface dans la plaque exposée à Toluca sur 250 alpha (effet global moins background). Les flèches indiquent les déviations standards sur le nombre d'alpha total moins celui du background.

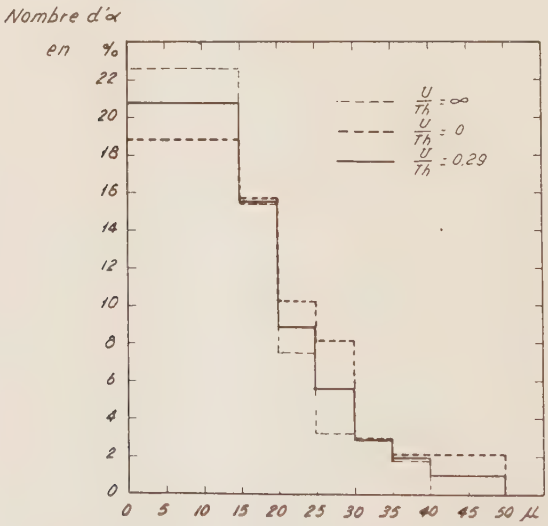

Fig. 6. Distribution théorique des parcours dans l'émulsion des alpha sortant d'un échantillon en couche épaisse contenant uranium et thorium en équilibre avec leurs descendants.

Tableau 2. Résultats des mesures d'activité alpha*
Temps d'exposition: 140 jours

	Toluca	Carbo	Témoin
Surface observée en cm^2	8,97	7,62	19,25
Nombre d'alpha comptés	632	562	786
Alpha/cm^2	70 ± 3	74 ± 3	41 ± 2
Alpha/cm^2 sec	$(5{,}8 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-6}$	$(6{,}1 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-6}$	
Activité attendue† en alpha/cm^2 sec			
Minimun	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	
Maximum	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	

* Les erreurs attribuées représentent les déviations standards sur le nombre d'alpha comptés en supposant tous les alpha indépendants.
† D'après les concentrations en U et Th de Dalton *et al.* (1953).

La figure 6 montre la distribution théorique des parcours des alpha émis en couche épaisse par un échantillon contenant de l'uranium et du thorium en équilibre avec leurs descendants pour les 3 valeurs du rapport uranium-thorium suivantes:

$$U/Th = 0 \qquad U/Th = \infty \qquad U/Th = 0{,}29$$

Pour un rapport des concentrations uranium-thorium de 0,29, le même nombre d'alpha est émis en couche épaisse par les deux familles.

4. Discussion des Résultats

Les histogrammes des fig. 1 à 5 s'écartent considérablement de la distribution théorique pour une émission en couche épaisse. L'excès de traces longues et la présence de maxima sont caractéristiques d'une émission en couche mince.

La distribution des parcours pourrait être perturbée par la diffusion des gaz radioactifs (radon et thoron). Bien que cette diffusion soit très faible dans les métaux, on ne peut exclure la possibilité de migration de ces gaz dans les interstices entre cristaux; notons cependant que cette diffusion pourrait expliquer un excès de traces longues, mais non la présence des maxima que nous avons trouvés.

Le résultat de cette diffusion sur l'activité totale est difficile à prévoir: la perte de radon entraîne une erreur par défaut tandis que la diffusion du thoron, une erreur par excès.

Il est nécessaire de discuter ces histogrammes avant toute estimation de l'activité des échantillons de météorite. Pour faciliter cette discussion, nous donnons au tableau 3, les parcours dans l'émulsion photographique, des particules alpha émises par les familles de l'uranium et du thorium.

Tableau 3. Parcours des émetteurs alpha de la famille de l'uranium et du thorium dans l'émulsion nucléaire Ilford C.2.

Emetteur	Parcours moyen dans l'émulsion en microns
U_I	16,0
U_{II}	19,0
Io	18,9
Ra	19,5
Rn	23,4
Ra*A*	26,8
Ra*C'*	39,0
Po	22,0
Th	15,0
RdTh	22,9
Th*X*	24,6
Tn	28,7
Th*A*	32,1
Th*C*	27,5
Th*C'*	47,5

(a) *Activité des plaques témoins*

L'activité de surface de nos témoins correspond à 0,24 alpha traversant la surface par cm^2 et par jour ce qui concorde avec les valeurs trouvées précédemment sur des émulsions du même type (Deutsch et Dodd, 1953).

La distribution montre deux maxima: l'un à 39 microns ne peut être attribué qu'à l'alpha du Ra*C'*; l'autre maximum à 29 microns correspond à l'alpha du Ra*A* mais couvre aussi les parcours des alphas du Ra, du Rn, et du Po.

Le dépôt actif (Ra*A* + Ra*C'*) n'est pas associé à des poussières fixées sur la surface de l'émulsion, sinon 50% des alpha du Ra*A* et du Ra*C'* devraient former des étoiles à 2 branches, alors que nous n'avons trouvé que des traces simples.

L'interprétation la plus plausible de l'activité *de surface* des plaques témoins nous semble être la suivante:

Environ 85% du background de surface est attribuable aux alpha du radon, Ra*A* et Ra*C'* émis en couche mince. Ce radon circulerait dans la couche d'air séparant les deux plaques. En admettant que cette couche ait une épaisseur moyenne de 0,1 mm et que le radon soit en équilibre avec l'air ambiant, l'activité trouvée de 0,2 alpha par cm^2 et par jour serait due à une concentration en radon de $5 \cdot 10^{-12}$ curies par litre d'air ce qui est une valeur tout à fait plausible et même relativement basse.

Les 15% restants sont attribuables à l'activité de l'émulsion et à des poussières portant des radioéléments à vie longue.

Dans de pareilles conditions, nous avons considéré que le background de surface est égal à l'activité de surface des plaques témoins. Si, au contraire, l'activité de surface était due aux alpha sortant de l'émulsion et à des poussières radioactives déposées sur la surface de chacune des plaques témoins, le background de surface d'une plaque aurait été égal à la moitié de l'activité de surface des plaques témoins.

(b) *Activité des plaques exposées aux météorites*

Les plaques exposées aux météorites montrent une activité de surface environ deux fois plus grande que celle des témoins. Les histogrammes 2 et 3 correspondant à ces plaques montrent également des distributions très différentes d'une émission en couche épaisse, mais elles diffèrent de l'histogramme 1 par la dimunition de la hauteur relative du pic du Ra*C'*. Nous avons tenté d'évaluer la distribution des parcours des alpha provenant de la météorite en soustrayant dans l'histogramme total l'effet attribuable au background. Cet effet est représenté par la surface hachurée dans les figures 2 et 3.

Les distributions résultantes des alpha émis par les météorites sont représentées par les figures 4 et 5; elles sont similaires et sont caractérisées par un pic unique à 22 microns, correspondant au parcours de l'alpha du polonium. Malgré la faible précision des mesures de longueurs, la conclusion nous semble être que la majorité de l'effet au-dessus du background est due à du polonium déposé en couche mince à la surface de la météorite.

On peut s'étonner de la présence de polonium, malgré les précautions prises mais remarquons que l'effet observé correspond à une centaine d'atomes seulement de polonium par cm^2 sur la surface de la météorite. La quantité totale de polonium déposé sur tout l'échantillon serait de 10^4 atomes, soit $3 \cdot 10^{-18}$ g de polonium ou 10^{-14} curies.

Une origine plausible du polonium nous paraît être la suivante: si l'on admet une concentration de 10^{-8} g d'uranium, par gramme de météorite, toute l'activité de surface que nous avons trouvée s'expliquerait en supposant qu'une couche moyenne de 10 microns a été dissoute lors du lavage de la météorite et que tout le polonium en équilibre avec l'uranium contenu dans cette couche s'est redéposé en couche mince sur la surface. Il est bien connu que le polonium est un métal extrêmement électro-négatif et qu'il tend à se déposer sur toute surface métallique plongée dans une solution de ses sels.

La surface des météorites aurait pu aussi collecter le Ra*D* présent dans les solutions de lavage, provenant des parois des récipients et du radon dissous.

(c) *Effet du rayonnement cosmique*

D'après les données expérimentales connues (Perkins, 1947; Morand et Cüer, 1949; Lattimore, 1950), les traces simples dues au rayonnement cosmique traversant la surface et finissant dans l'émulsion avec un parcours résiduel inférieur à 60 microns sont négligeables par rapport aux alpha de contamination radioactive de nos plaques témoins. Les traces d'origine cosmique sont principalement des

protons, mais il semble difficile dans nos conditions expérimentales de discriminer entre alpha et protons sur un parcours inférieur à 60 microns.

Le seul point qui nous importe ici est de savoir si l'effet du rayonnement cosmique peut être différent sur les plaques témoins et sur les plaques exposées aux météorites, différence qui serait due à l'interposition d'une couche de fer de 5 mm entre les plaques. Les expériences de Perkins et de Lattimore démontrent que, pour une telle épaisseur, on ne peut attendre aucun effet, quelle que soit la nature de l'absorbant interposé.

(d) *Activité alpha des météorites*

D'après les résultats du tableau 2 et d'après la discussion qui précède sur le spectre des alpha, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

1. L'activité globale (background des plaques inclus) est la même pour les deux météorites, elle est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-6}$ α/cm^2 sec.

Cette valeur représente la limite tout à fait supérieure de l'activité des météorites. Elle correspond à des concentrations de l'ordre de 10^{-8} g d'uranium et de thorium par g de météorite. Elle est 2 à 3 fois plus grande que l'activité calculée d'après les concentrations maxima trouvées par Dalton *et. al.* (1953).

2. Si nous essayons de tenir compte du background en soustrayant l'activité des plaques témoins, l'activité des météorites serait de $3 \cdot 10^{-6}$ alpha par cm^2 sec, correspondant aux concentrations maxima données par Dalton *et al.* Il est certain que cette activité est une limite très supérieure puisqu'elle est en majeure partie due à du polonium contaminant la surface des échantillons.

3. Il est possible de minimiser l'influence de la contamination de surface en ne tenant compte que des alpha de parcours inférieur à 15 microns. En effet, le parcours le plus court que nous pouvons attendre est celui de l'alpha du Th-232 qui est de 15 microns dans l'émulsion. Les alpha de parcours inférieur ne peuvent donc provenir que de l'intérieur des échantillons ou de l'émulsion photographique.

A partir du nombre de traces comprises entre 5 et 15 microns (fig. 2 et 3), nous avons calculé que les activités alpha totales correspondant à une émission en couche épaisse seraient les suivantes:

$$\text{Toluca: } (1{,}1 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-6}\ \alpha/cm^2 \text{ sec.}$$

$$\text{Carbo: } (1{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}\ \alpha/cm^2 \text{ sec.}$$

Ces valeurs doivent représenter de nouveau des limites supérieures puisqu'elles comprennent une partie du background de l'émulsion. On sait de plus que le polonium migre facilement à l'intérieur des métaux ce qui lui permettrait de contribuer aux traces plus petites que 20 microns.

(e) *Localisation de l'activité alpha*

L'ensemble des alpha montre une distribution homogène dans la limite des fluctuations statistiques. On trouve très rarement des groupements de 2 à 3 alpha provenant d'un même point.

Etant donné que moins de 15% des traces sont attribuables à l'uranium et au thorium contenus dans la météorite, il est difficile de tirer des conclusions de cette distribution.

Pour rendre minimum l'interférence du background et de la contamination de surface, nous avons également examiné la distribution des traces plus petites que 15 microns. Là encore, cette distribution est homogène, mais la statistique est pauvre, ne portant que sur 60 alpha

Dans nos conditions expérimentales, on ne peut tirer aucune conclusion quant à la concentration des éléments radioactifs dans les interstices entre cristaux.

(f) *Activité de la troïlite*

L'activité correspondant aux plages de troïlite dans l'échantillon de Toluca ne montre pas d'écart notable par rapport à l'activité moyenne. Cette observation porte sur 6 alpha seulement. Nous admettons qu'une activité 3 fois plus grande représenterait une fluctuation improbable et nous pouvons ainsi assigner une limite supérieure à l'activité de la troïlite de $5 \cdot 10^{-6}$ alpha par cm^2 sec, ce qui correspondrait aux concentrations maxima suivantes:

$$U < 3 \cdot 10^{-8}\ g/g \quad (Th = 0)$$

$$Th < 10^{-7}\ g/g \quad (U = 0)$$

Comme la concentration moyenne de la troïlite dans la météorite est certainement inférieure à 5%, nous pouvons conclure que la majorité de l'uranium et du thorium trouvés par Dalton *et al.* dans Toluca (Hambourg) n'est pas concentrée dans la troïlite, sinon celle-ci aurait montré une activité spécifique 20 fois supérieure à celle que nous avons observée, ce qui aurait été facilement détectable.

Conclusions

Notre but, en commençant ce travail, était:

(1°) de mettre au point la mesure de l'activité alpha des météorites métalliques par la méthode des émulsions nucléaires.

(2°) d'estimer les concentrations en uranium et thorium par une méthode indépendante des méthodes précédemment utilisées.

(3°) d'obtenir des informations sur la localisation de l'uranium et du thorium dans les diverses phases des météorites et de vérifier notamment la suggestion de Urey et Singer suivant laquelle les éléments radioactifs sont concentrés dans les phases non métalliques et les interstices entre cristaux.

(1°) Sur le premier point, nous avons acquis des résultats qui, pensons-nous, seront utiles pour toute recherche future. La méthode photographique dans ce problème doit être poussée à la limite de ses possibilités. Cette limite est principalement fixée par l'activité alpha spécifique de la surface des plaques.

Nous avons confirmé les résultats de Deutsch et Dodd (1953) suivant lesquels les 90% de l'activité de surface viennent de l'extérieur de l'émulsion. L'étude du spectre d'énergie des alpha nous a permis d'attribuer cette activité au radon, normalement présent dans l'air, accompagné de ses descendants à vie courte Ra*A* et Ra*C'*. Il doit être possible de gagner un facteur 10 sur le background des plaques en travaillant dans une atmosphère privée de radon.

La limite de sensibilité serait alors fixée par les alpha émis dans l'émulsion et sortant de la surface, qu'il n'est pas possible de distinguer des alpha émis de

l'échantillon en entrant dans l'émulsion. Avec la contamination actuelle des émulsions Ilford, l'activité de surface due à cette origine serait de $2 \cdot 10^{-7}$ alpha/cm² sec. Ceci correspond à l'activité alpha (émise en couche épaisse) d'une météorite contenant environ 10^{-9} g d'uranium par gramme. L'activité spécifique alpha des émulsions Ilford correspond déjà à un niveau de contamination extrêmement bas, mais il serait sans doute possible de l'abaisser encore en purifiant les constituants de l'émulsion.

A part le background des plaques photographiques, un autre facteur limitant est la contamination de la surface de l'échantillon de météorite. Nous avons montré que la surface de nos échantillons était contaminée par une quantité de polonium de l'ordre d'une centaine d'atomes par cm², ce qui a suffi pour interférer sérieusement dans la mesure. La préparation de la surface de l'échantillon consistant à dissoudre une couche superficielle par de l'acide ne semble pas être une bonne méthode, non seulement au point de vue de la contamination radioactive, mais encore à cause des risques de dissoudre sélectivement les radioéléments contenus dans des phases plus solubles de l'échantillon.

(2°) Sur les concentrations en uranium et thorium, nous ne pouvons donner que des limites supérieures vu l'importance du background et la contamination de la surface des échantillons. Nos mesures ne permettent pas d'estimer le rapport thorium-uranium.

Les concentrations limites sont pour les deux échantillons:

$$U < 0{,}6 \cdot 10^{-8} \text{ g/g (en supposant Th} = 0)$$
$$Th < 2 \cdot 10^{-8} \text{ g/g (en supposant U} = 0)$$

Elles sont compatibles avec les concentrations trouvées par le groupe de Paneth mais évidemment aussi avec toutes valeurs plus basses, comme celles trouvées par Reed et Turkevitch sur d'autres météorites métalliques.

(3°) Sur le problème de la localisation, nous ne pouvons pas encore donner de renseignements précis. La seule conclusion sérieuse est que les concentrations maxima en uranium et thorium dans la troïlite sont de l'ordre de 10^{-7} g/g et qu'on ne peut pas supposer que l'uranium et le thorium trouvés par le groupe de Paneth dans Toluca (Hambourg) soient entièrement concentrés dans la troïlite.

Nous espérons, dans une nouvelle expérience, abaisser d'un facteur 10 la contamination de surface des plaques et de l'échantillon, ce qui permettrait d'appuyer par une méthode indépendante, l'un ou l'autre des groupes de résultats contradictoires relatifs à la teneur en uranium des météorites métalliques et d'obtenir plus d'information sur la localisation des radioéléments.

Remerciements—Nous remercions vivement le Professeur F. A. Paneth pour l'échantillon de Carbo mis à notre disposition.

Nous sommes redevables aux Professeurs H. C. Urey, F. A. Paneth, et G. Occhialini de fructueuses discussions.

Le Dr. G. Vanderhaeghe nous a fourni les quadrillages qui ont grandement facilité l'observation microscopique. Nous lui en sommes reconnaissants.

Nous remercions également Mme Meesters pour l'observation microscopique des plaques nucléaires.

Nous avons bénéficié pour ce travail de subsides de l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires (Bruxelles) et du Theodor Kocher Institut (Berne).

Bibliographie

Arrol W. J., Jacobi R. B., et Paneth F. A. (1942) Meteorites and the age of the solar system *Nature* **149,** 235.

Bauer C. A. (1947) Production of Helium in meteroites by cosmic radiation *Phys. Rev.* **72,** 354.

Bauer C. A. (1948) Rate of production of helium in meteorites by cosmic radiation *Phys. Rev.* **74,** 501.

Brown H. (1947) An experimental method for the estimation of the age of the elements *Phys. Rev.* **72,** 348.

Buttlar H. v. et Houtermans F. G. (1951) Photographische Messung des Uranium und Thorium gehaltes nach des Auflagemethode. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2,** 43.

Chackett K. F., Golden J., Mercer E. R., Paneth F. A., et Reasbeck P. (1950) The Beddgelert meteorite. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1,** 3.

Curie I. (1946) Sur la possibilité d'étudier l'activité des roches par l'observation des trajectoires des rayons alpha dans l'émulsion photographique *J. Phys. et Ra.* **7,** 11.

Curatolo M., Palumbo D., et Santangelo M. (1955) Contenuto di Uranio e Torio nelle meteoriti *Ann. Geofis.*

Dalton J. C., Golden J., Martin G. R., Mercer E. R., et Thomson S. J. (1953a) Recent studies on iron meteorites. III Determination of the Uranium and Thorium contents *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3,** 272.

Dalton J. C., Paneth F. A., Reasbeck P., Thomson S. J., et Mayne K. I. (1953b) Cosmic ray production of Helium in meteorites and their ages *Nature* **172,** 1168.

Davis G. L. (1950) Radium content of ultramafic igneous rocks: III Meteorites *Amer. J. Sci.* **248,** 107.

Deutsch S. et Dodd E. C. (1953) Radioactivité α spécifique des plaques Ilford pour recherches nucléaires *Il Nuovo Cim.* **10,** 858.

Deutch S. (1956) Radioactivité α spécificque des plaques Ilford pour recherches nucléaires II Activité de surface, *Il Nuovo Cin.* **3,** 1166.

Dilworth C. C., Occhialini G., et Vermaesen L. (1950) On processing nuclear emulsions *Bull. C. Phys. Nucl. ULB. n°13a.*

Evans R. D. (1934) The measurement of natural alpha particles ejected from solids *Phys. Rev.* **45,** 29.

Gerling E. K. (1942) Age of the earth according to radioactivity data *Dokl. Akad. Nauk U.R.S.S.* **34,** 259

Gerling E. K. et Pavlova T. G. (1951) Determination of the geological age of two stone meteorites by the Argon method *Dokl. Akad. Nauk U.R.S.S.* **77,** 85.

Holmes A. (1946) An estimate of the age of the earth *Nature* **157,** 680.

Holmes A. (1947) A revised estimate of the age of the earth *Nature* **159,** 127.

Houtermans F. G. (1946) *Naturwissenschaften* **33,** 185.

Houtermans F. G. (1947) Das Alter des Urans. *Zeit. Naturforsch.* **2a,** 322.

Houtermans F. G. (1953) Determination of the age of the earth from the isotopic composition of meteoritic lead *Il Nuovo Cim.* **10,** 1623.

Houtermans F. G. (1954) Problems of nuclear geophysics *Suppl. Nuov. Cim.* **11,** 390.

Huntley H. E. (1948) Production of Helium by cosmic rays *Nature* **161,** 356.

Lattimore S. (1950) The origin of single cosmic ray protons *Phil. Mag.* **41,** 819.

Morand M. et Cuer P. (1949) Some experimental results on the production of stars and single tracks *Cosmic Radiation* Butterworths, Londres.

Paneth F. A. (1939) Ages of meteorites *Occ. Notes Roy. Astr. Soc.* **5,** 57.

Paneth F. A., Reasbeck P., et Mayne K. I. (1952) Helium 3 content and age of meteorites *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2,** 300.

Paneth F. A., Reasbeck P., et Mayne K. I. (1953) Production by cosmic rays of Helium 3 in meteorites *Nature* **172,** 200.

Paneth F. A. (1954a) Das Alter von Eisenmeteoriten *Naturwissenschaften* **41,** 99.
Paneth F. A. (1954b) Die Helium Methode zur Geologischen Alterbestimmung und das Alter der Eisen Meteorite *Z. Elektrochemie* **58,** 567.
Paneth F. A., Martin G. R., et Thomson S. J. (1955) Origin and Age of Meteorites *Nature* **175,** 1003.
Patterson C. C. (1955) The Pb^{207}/Pb^{206} ages of some stone meteorites *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 151.
Patterson C. C., Tilton G., et Inghram M. (1955) Age of the Earth *Science* **121,** 69.
Perkins D. H. (1947) Origin of cosmic ray stars at sea-level *Nature* **160,** 707.
Picciotto E. E. (1950) Distribution de la radioactivité dans les roches éruptives *Bull. Soc. Belge de Géol.* **59,** 170.
Picciotto E. E. (1952) Distribution de la radioactivité dans les roches éruptives *Bull. Soc. Belge de Géol.* **61,** 215.
Reasbeck P. et Mayne K. I. (1955) The age and origin of meteorites *Nature* **176,** 186.
Reed G. W. et Turkevitch A. (1955) Uranium content of two Iron Meteorites *Nature* **176,** 794.
Schumacher E. (1956) Altersbestimmung von Steinmeteoriten mit der Rubidium-Strontium-Methode *Zeit. Naturforsch* **11a,** 206.
Singer S. F. (1954) U.G.G.I., Congrès Rome.
Stucklin H. (1950) Effect of cosmic rays on meteorites *Pop. Astron.* **58,** 186.
Thomson S. J. et Mayne K. I. (1955) The ages of three stony meteorites and a granite *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 169.
Urey H. C. (1955a) Origin and age of meteorites *Nature* **175,** 321.
Urey H. C. (1955b) Distribution of elements in the meteorites and the earth and the origin of heat in the earth's core *Ann. Geophys.* **2,** 65.
Van Dijk Th., De Jager C., et De Metter J. (1953) The Uranium content of a stone meteorite *Coll. Internat. d'Astrophys., Liège.*
Wasserburg G. et Hayden R. (1955) A lower limit to the age of the universe *Phys. Rev.* **97,** 86.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, Vol. 10, pp. 185 to 190. Pergamon Press Ltd., London

On the variations in the relative abundance of boron isotopes in nature*

A. Parwel,† H. v. Ubisch,‡ and F. E. Wickman†

(*Received* 15 *January* 1956)

Abstract—The relative abundance of the boron isotopes has been measured on forty-three samples of boron minerals and sea-water. Contrary to an earlier investigation, no variations could be observed except for sea-water, where boron seems to be about 2‰ "heavier" than in the minerals. If variations do occur, they are less than a few parts per thousand.

Introduction

In 1948 H. G. Thode and his co-workers detected small variations in the relative abundance of the boron isotopes B-10 and B-11 in natural materials. This phenomenon had been discussed earlier, but these were the first measurements. The observed limits of variation in nine samples of borates were 4·270 and 4·422 for the $^{11}B/^{10}B$-ratio.

O. Osberghaus (1950) investigated the same problem, obviously without knowing the results of Thode and his co-workers. He found no variations, but the number of samples investigated was small.

According to an abstract, work on the abundance of boron isotopes is also being carried out by W. D. Harman and J. M. Saari (1955). Further details are not available to us at the moment.

The present investigation was started in order to study a greater variety of natural materials, because the previous investigators had not measured any boron-containing silicates such as tourmaline or axinite.

Investigated Material and its Chemical Treatment

As nothing was known about the variations to be expected, forty-three samples of minerals and sea-water were chosen for this investigation. They represent very different conditions of formation, different ages, and different parts of the world. They are all listed in Table 1.

In this kind of work it is essential to treat all samples in the same way if possible, in order to avoid undesirable isotope separation effects. It is also imperative to employ simple methods of treatment. Our method is based on the fact that H_3BO_3 is soluble in ether (about 0·1–0·3 g H_3BO_3 in 100 g water-saturated ether, depending on temperature; cf. Gmelin (1954), p. B157).

If boron minerals are fused with KOH and the melt dissolved in water, many metals will precipitate as oxides or hydroxides. They can be filtered off easily, while boron remains in solution. After concentrating the filtrate to a suitable volume and acidifying it with HCl, H_3BO_3 can be extracted quantitatively with diethyl ether. If a mineral contains anions as, e.g., F, SO_4, PO_4, NO_3, or cations whose chlorides are soluble in ether, e.g. Zn, Be, V, they must be separated before the extraction of H_3BO_3.

* Paper No. 10 in a series devoted to the application of isotope ratios to geological problems.

† Riksmuseet, Stockholm 50.
‡ AB Atomenergi, Stockholm, Sweden.

3–(12 pp.)

Table 1

No.	Mineral and locality	No.	Mineral and locality
	Sodium borate		*Tourmalines*
1	Kernite, Baker Mine, Kern Co., Cal., U.S.A.	19	Red, Ambatofangehana, Madagascar
		20	Red, Mursinka, Ural Mts., Russia
		21	Red, Pala, San Diego Co., Cal., U.S.A.
	Sodium calcium borates	22	Red, Barra de Salines, Brazil
2	Ulexite, White Basin, Clark Co., Nevada, U.S.A.	23	Blue, Utö, Sweden
		24	Blue, Usakos, SW Africa
3	Ulexite, Iquique, Peru	25	Green I, Varuträsk, Sweden
		26	Green II, Varuträsk, Sweden
	Calcium borates	27	Green III, Varuträsk, Sweden
4	Colemanite, San Bernadino, Cal., U.S.A.	28	Green IV, Varuträsk, Sweden
5	Pandermite, Chetteo, Curry Co., Oregon, U.S.A.	29	Blue-Green, Varuträsk, Sweden
		30	Green, Elba, Italy
6	Howlite, Wentworth, Nova Scotia	31	Green, Jos-plateau, N. Nigeria
		32	Black, Varuträsk, Sweden
	Magnesium borates	33	Black, Käringbricka, Sweden
7	Boracite, Lüneburg, Germany	34	Black, Pershyttfältet, Västmanland, Sweden
8	Szaibelyite, near Douglas Lake, Br. Columbia, Canada	35	Black, Emma, Närike, Sweden
		36	Black, Runmarö, Södermanland, Sweden
9	Ludwigite, Moravicza, Roumania	37	Black, Mellsten, Södermanland, Sweden
		38	Black, Snarum, Norway
	Ammonium borate	39	Black, Bamle, Norway
10	Larderelite, Larderello, Italy	40	Black, Skrumpetorp, Sweden
		41	Black, Pierrepont, St. Lawrence Co., N.Y., U.S.A.
	Beryllium borate	42	Black, Cajuelo, Old Castilia, Spain
11	Hambergite, Madagascar	43	Black, Paris, Maine, U.S.A.
		44	Black, Tammela, Finland
	Sea-water	45	Brown, Modum, Norway
12	Skagerack, 58° 15′ N, 11° 14′ E, 15 m, $S = 29{\cdot}7‰$	46	Brown, Modum, Norway
13	Skagerack, 58° 15′ N, 11° 14′ E, 40 m, $S = 33{\cdot}0‰$		*Test of extraction process*
14	Pacific Ocean, ESE of Pago-Pago, 17° S 163° W, surface	47	0–20% } fraction of total amount H_3BO_3
		48	20–40% }
	Axinites	49	40–60% }
15	Dannemora, Sweden	50	60–80% }
16	Scopi, Lukmanier, Switzerland	51	80–100% }
17	Bourg D'Oisans, Dauphinée, France		
18	Onni, Olonetz, Russia		

Description of procedure. The sample must be finely powdered, in order to obtain a complete reaction. A 50-ml silver crucible was used for the fusion, but alternatively a nickel crucible can be used. One part of the mineral and at least four parts of KOH are intimately mixed in the crucible, which is heated, at first very slowly. It is held with crucible tongs, and the melt is mixed by stirring it cautiously.

When the reaction is completed, as a rule after ten minutes but somewhat dependent on the mineral used, the temperature is raised until the melt becomes darkish red, and white fumes of KOH develop. When no gas-bubbles appear, the reaction has come to an end. This fusion

procedure is mainly based on a paper of K. LANDMARK (1944). The melt is cooled and dissolved in H_2O. The precipitate is filtered and thoroughly washed with hot H_2O. In order to precipitate fluoride ions, some millilitres of a 10% $CaCl_2$-solution are added. Calcium fluoride is slightly soluble in an alkaline solution, and therefore fluorine cannot be completely removed, but the small amount which remains in solution will not interfere with the extraction of H_3BO_3. The alkaline solution is evaporated in a porcelain dish. We used only porcelain dishes for the evaporation of alkaline solutions because most chemical glasses contain B_2O_3, which might be partly dissolved in strong alkaline solutions. From spectrochemical analysis, our porcelain was found to contain 0·002% B_2O_3.

Hot water is added to the dry residue in order to dissolve KBO_2, and the precipitate is filtered and washed thoroughly with hot water. The clear solution is concentrated to a suitable volume, about 30 ml, and poured into 6 N HCl solution, the amount depending on the amount of KOH used.

If the alkaline solution contains sodium silicate, there will be a difference in the behaviour, depending on whether the alkaline solution is poured into the acid, or vice versa. In the first case the solution will remain clear, but in the second a precipitate forms, which is undesirable.

The acid solution is poured into the first extractor, which is large enough to contain both the solution and the washing water. After forty-eight hours the extraction is practically complete and H_3BO_3 has partly precipitated on the walls of the extraction flask. The ether is removed by vacuum evaporation and the H_3BO_3 is dissolved in a small quantity of water. It is filtered into another extractor, the capacity of which is smaller than the first one. The filtration is generally necessary, because a small amount of SiO_2 is brought with the ether into the extraction flask. It can easily be removed, after the evaporation, by filtration. The solution in the extractor is acidified with HCl and extracted for another forty-eight hours. The ether is evaporated *in vacuo*, and the H_3BO_3 collected in a small glass dish and dried in a desiccator containing H_2SO_4.

The H_3BO_3 was used to prepare KBF_4. This was done according to standard methods (cf. H. S. BOOTH and D. R. MARTIN, 1949, p. 100).

Example: 1·5 g tourmaline and 6 g KOH were used for the fusion. They gave, after the washing, 280 ml of solution. According to spectrochemical analyses, the first precipitate, consisting chiefly of compounds of the elements Fe, Mn, Ca, Mg, and Ag (from the crucible), contained 1–5 mg H_3BO_3, depending on the amount of precipitate and on the care taken in washing. 5 ml of 10% $CaCl_2$ solution was added, and the second precipitate, consisting chiefly of $CaCO_3$, CaF_2, and sometimes of compounds of Mn and Ag, contained 1–2 mg H_3BO_3. The clear alkaline solution of 30 ml was poured into 25 ml 6 N HCl solution. After twenty-four hours of extraction, 10–15 mg H_3BO_3 remained in the solution (extractor volume 150 ml). After forty-eight hours only 1–5 mg H_3BO_3 were unextracted. By the second extraction (extractor capacity 60 ml) normal values were: twenty-four hours, 5–10 mg H_3BO_3; forty-eight hours, 1–3 mg H_3BO_3.

The average losses were thus

Extracting time	24 *hours*	48 *hours*
First precipitate	3 mg	3 mg
Second precipitate	2 mg	2 mg
First extraction	12 mg	3 mg
Second extraction	8 mg	2 mg
	25 mg H_3BO_3	10 mg H_3BO_3

A tourmaline contains on an average 10% B_2O_3, and thus 1·5 g contains about 270 mg H_3BO_3. Thus with twenty-four hours 90–91% H_3BO_3 is recovered, and with forty-eight hours 96–97%.

The sea-water samples had to be treated with a modified procedure. The Skagerack water sample consisted of pure sea-water, but the Pacific water sample had been evaporated on board and was sent to us in the form of wet salt in a plastic tube. The procedures will therefore be described separately.

Sixteen litres of sea-water were made alkaline (pH 11–12) with KOH and evaporated to 1·8 litres. The extractor (1 litre) was not large enough to handle this volume, and the extraction

had to be made twice. In each operation 0·9 litre of the saturated salt solution was put into the extractor, acidified (pH 2) with HCl, and extracted with ether for ten days.

A KOH solution was added to the extraction bulb, and the ether evaporated. The potassium borate solution was carefully washed into a silver crucible, and evaporated to dryness. To the dry residue, 1 g KOH was added and fused. The procedure was then identical with that used for the boron minerals.

The amounts of H_3BO_3 extracted correspond to about 90% of the theoretical amounts.

The wet salt was dissolved in 1·6 litres of water, giving a saturated salt solution. The treatment was then identical with that used for the liquid samples. The extracted amount was 0·20 g H_3BO_3, corresponding to roughly 50% of the theoretical amount. The efficiency of the extraction was good (90%), however, and the losses probably occurred during the preparation of the sample on board. We tested the extraction process for any isotope separation. A H_3BO_3 sample was extracted in such a way that about fractions of 20% were obtained separately.

Mass Spectrometric Measurements on BF_3

The KBF_4 samples were stored at 200°C in order to avoid moisture. For each analysis about 10 mg were transferred into a stainless-steel tube, and associated cold trap (Fig. 1) connected to the gas-sample intake system of the mass spectrometer.

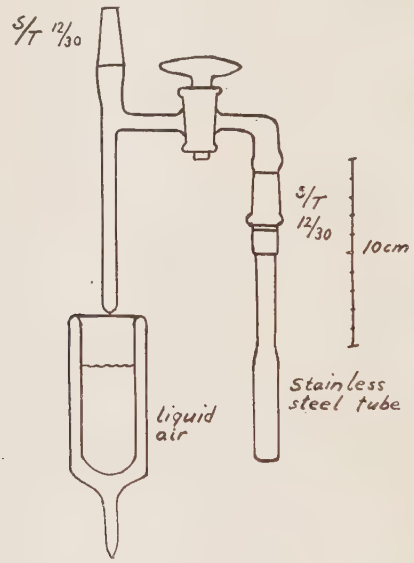

Fig. 1.

The procedure was to heat the tube to about 800°C by means of high frequency, liberating the BF_3. Impurities such as SiF_4 and possibly HF would be kept down at a barely perceptible concentration level by intermediate condensation of the gases in a liquid-air cold-trap.

The mass spectrometer, which was of conventional design, was equipped with two sample intake systems similar to that described by v. Ubisch (1952). For reasons to be explained later, the outlets of these systems could be connected via greased stop-cocks either with a steel capillary of 0·1-mm bore, which led into the ion source, or with a pump for drainage of the sample. The mass-spectrometer tube was made of copper and equipped with metal gaskets and could be baked thoroughly at 150–200°C. Evacuation was performed by means of a glass cold-trap filled with dry-ice slush, and glass oil-diffusion pumps. Ion currents were measured by means of a double collector system. The measurements were carried out on the BF_2^+-ions with mass numbers 48 and 49. The precision of the instrument when used on isotopic abundances of carbon or oxygen was about 1‰.

We encountered considerable difficulties and a quite erratic behaviour of the instrument when working with BF_3. It was mainly "memory" effects similar to those described by HARMAN and SAARI (1955). This was especially inconvenient in our case, because the instrument had to be used regularly on highly enriched samples of B-10, and we had to recondition the apparatus for about a week each time. In order to obtain more satisfactory results, we think it is imperative to avoid glass and organic compounds in the mass spectrometer. Especially it should be noted that BF_3 is soluble in the oil of the diffusion pump and its residues, which are condensed on the walls of the vacuum system.

In the technique finally adopted we used about 20 min for each sample, keeping a standard sample of BF_3 in one intake system, and standards and samples intermittently in the other intake system. We were careful to run each sample at least twice and to make some cross-checks with slightly enriched samples (enrichment about 2%). Though the quantitative agreement was insufficient here, we feel that the precision obtained for the results reported in this paper is of the order of 0·2%.

In view of the good experiences generally reported with twin sample systems for isotopic measurements on various compounds, and where samples were exchanged very quickly for exact comparisons, it may be worth mentioning that such systems apparently will not work for BF_3. Separate leaks will be difficult to match, because they—or at least steel capillaries—behave somewhat erratically with BF_3 as compared with other gases. A big glass cross-over valve with ground surfaces placed on the low-pressure side of the leaks would be impossible to use, due to adsorption. We tried to replace such a valve by a small stainless-steel valve, using teflon plungers moving in a precision bore, and though this equipment worked excellently on argon, it proved inferior to the stopcock arrangement described above. According to our experience, a glass viscous leak as proposed by HARMAN and SAARI (1955) gives rise to SiF_4, because of its vicinity to the hot-ion source, and also to "memory."

RESULTS AND DISCUSSION

The samples listed in Table 1 represent a fairly complete collection of boron minerals and their occurrences. In spite of this, no conclusive evidence was found that variations in the isotope ratio occur, except for the sea-water samples. These three samples seem all to be about 2 parts per thousand heavier than the minerals. In order to test whether the extraction process had produced any isotope variations, samples 47–51 were studied. No variation could be observed, so it seems unlikely that the observed effect in sea-water has been produced in the extraction process. It might be worth mentioning that some of the tourmalines (Nos. 25–29 + 32 and 45–46) were specially selected for this investigation in order to study tourmalines representing different stages in the formation of the deposits. No variations could be observed, however. It is, of course, possible that variations occur in our material, but their magnitude must be less than a few parts per thousand.

These results are in accordance with the results of OSBERGHAUS (1950), but contrary to those obtained by THODE and co-workers (1948), who observed variations up to a few per cent. It might be asked what are the reasons for this discrepancy. There might be many explanations, but in the beginning we ourselves observed variations of the same magnitude as THODE. However, when our technique had been improved, these variations disappeared. It seems not impossible that the variations observed by THODE and co-workers were produced by their chemical preparation of BF_3.

It is generally assumed that the differences in the neutron absorption of laboratory standard samples of boron, usually a c.p.-grade reagent, are due to a variation in the isotopic composition. These differences are of the order of 1%.

The most likely explanation is that these differences have been produced in the manufacture and that they are not primary ones. We are, however, pursuing this matter further.

It is premature to try to give the reasons for the constancy in the isotopic composition of boron, because we know very little about the quantitative aspects of the circulation of this element in nature and the relevant isotope separation processes.

Acknowledgements—This investigation has been made possible through a grant from the Swedish Natural Science Research Council and the generosity of the Physics Department of AB Atomenergi. Through the helpful co-operation of Dr. F. Koczy, Gothenburg, we obtained the Skagerack water samples, and of Dr. G. Arrhenius, La Jolla, the Pacific sample. The samples from Varuträsk were kindly given to us by Dr. O. Brotzen, Boliden, and from Modum by Dr. I. Rosenqvist, Oslo. Mr. B. Isberg has carried out the very tedious mass spectrometric measurements.

References

Booth H. S. and Martin D. R. (1949) Boron Trifluoride and Its Derivatives. New York.
Gmelin (1954) Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nr 13 Bor Ergänzungsband.
Grünhut L. (1903) *Z. anal. Chem.* **42,** 119.
Harman W. D. and Saari J. M. (1955) Abstract from 3rd Annual Meeting, ASTM Committee E-14 on Mass Spectrometry, May 22–27, San Francisco.
Landmark K. (1944) Bergens Museums Årsbok Naturv. Rekke No. 5.
Osberghaus O. (1950) *Z. f. Phys.* **128,** 366.
Partheil A. and Rose J. A. (1901) *Ber. deutsch. chem. Ges. Jahrg.* 34, Bd 3, 3611.
Partheil A. and Rose J. A. (1904) *Arch. Pharm.* **242,** 478.
Thode H. G., Macnamara J., Lossing F. P., and Collins C. B. (1948) *J. Amer. Chem. Soc.* **70,** 3008.
Ubisch H. von (1952) *J. Sci. Instr.* **29,** 412.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, Vol. 10, pp. 191 to 195. Pergamon Press Ltd., London

The radioactive age of four Western Australian pegmatites by the potassium and rubidium methods

P. M. Jeffery*
Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution of Washington
Washington 15, D.C.

(*Received* 28 *November* 1955)

Abstract—Age determinations using the K-A and Rb-Sr decay schemes have been made on mica and feldspar minerals from several Western Australian pegmatitic intrusions. The results suggest that Rb-Sr and K-A ages determined on micas generally yield consistent ages, although a case of low mica K-A age is reported.

The K-A ages of the feldspars measured appear to be considerably lower than their corresponding Rb-Sr ages, but again an exception is noted.

It is concluded, using particular values of decay-constants and K branching ratio, that the four pegmatites dated are contemporaneous, with an age of some 2800 million years.

The feasibility of determining the age of minerals by the radioactive decay of potassium-40 to argon-40 has been investigated by several research groups in recent years, and it now remains to evaluate the significance of the ages determined by this method. Wasserburg and Hayden (1955) quantitatively measured the potassium-40 and argon-40 in a number of potassium feldspars, and by comparison with the lead-uranium ages of associated uraninites were able to bring the K^{40}/A^{40} ages into reasonable agreement with the uraninite ages using a value of $0{\cdot}085 \pm 0{\cdot}005$ for the branching ratio and $0{\cdot}551 \times 10^{-9}\ yr^{-1}$ for the decay-constant of K^{40}. To calculate these constants it was necessary for them to assume that the feldspars had retained all of their radiogenic argon, and it was only following subsequent measurements that some doubt was thrown on this assumption. A report by Wetherill, Aldrich, and Davis (1955) indicated that the A^{40}/K^{40} ratios in associated micas and feldspars are not always the same, the micas giving a higher value than the feldspars. They suggest that this is due to argon loss by the feldspars and that as a consequence the branching ratio computed by Wasserburg and Hayden might have to be reconsidered. It is possible that the feldspars examined by Wasserburg and Hayden did retain their argon and that their computed branching ratio is satisfactory, but the seven samples reported on by Wetherill *et al.* all seem to have lost argon, and only one out of four feldspars considered in this paper appears to have retained its argon. Since, at the present time, it is not possible to predict whether a feldspar has lost argon or not, the evaluation of the result of a K-A age determination on a feldspar becomes ambiguous.

The purpose of this study was to ascertain whether mineral ages determined by both the K-A and Rb-Sr methods yielded compatible ages and at the same time to provide additional information on the significance of the results obtained by the two methods when applied to both micas and feldspars.

* On leave from the University of Western Australia, Perth, Australia.

Sample preparation and measuring techniques. Preliminary mineral concentration was carried out by standard mineralogical procedures, with reasonable precautions being taken to avoid any contamination of the concentrates. For the Rb-Sr determinations, the isotope dilution method of Aldrich *et al.* (1953) was used, the procedure differing only in minor detail. The argon content of samples was determined by the tracer technique of Hayden and Inghram. Both isotope-dilution and flame-photometric measurements were made to determine the potassium content of each sample, the isotope-dilution value being that used for the age calculation. No significant difference between the values found by the two methods was evident, but the isotope-dilution results appeared to be the more reproducible.

Geologic settings. The samples available were micas and feldspars from four separate pegmatitic intrusions in Western Australia. Catlin Creek is located $1\frac{1}{2}$ miles north of Ravensthorpe in the south-western section of the state, and samples (52, 27) from this area were taken from two different zones in a pegmatite intrusion. The pegmatite intrudes essentially metamorphozed basic amphibolitic lavas with some minor interbedded sedimentary horizons. The detailed geology of this area is at present under investigation. The Londonderry samples (21, 986; 21,988) are from a pegmatite dyke situated some eleven miles south-south-west of Coolgardie. The dyke intrudes rocks of "highly metamorphozed and complexly folded basic lavas, tuffs, and sediments, and members of the porphry-porphyrite series" (McMath *et al.*). Samples (21,999; 21,997) from Grosmont are from a pegmatite intrusion four miles north-west of the Londonderry pegmatite, and, although no direct evidence is available, both intrusions are thought to be part of the same igneous complex. In addition to the Grosmont mica and feldspar samples, it was possible to extract sufficient mica intergrowth from the Grosmont microcline to permit determination of its age. Some 70 miles south of Port Hedland, in the north-western part of the state, is an area of highly folded ferruginous quartzites and fine-grained amphibolitic pillow lavas. The Wodgina samples (7,383) were from pegmatite intrusives in this area and, although no detailed study has been made of these intrusions, the general geology of the area has been described by Ellis.

Discussion of Results

As a check on the reproducibility of the Rb-Sr method, each mineral was analysed twice and the mean value used in calculating the age. Different amounts of sample and tracer were used in the two analyses to check against calibration and weighing errors. In no case did the age of a sample differ from the mean value by more than 4%, and when inhomogeneities of the sample and tracer calibration are considered, this error appears to be satisfactorily small.

The choice of a branching ratio and decay-constant to be associated with the radioactive decay of K^{40} to A^{40} is at present rather difficult. It appears that the value of 0·085 computed by Wasserburg and Hayden may be too low, better values, perhaps, being the $0{\cdot}10 \pm 0{\cdot}01$ branching ratio and $0{\cdot}56 \times 10^{-9}$ per year total decay-constant measured by Suttle and Libby (1955), using β and γ counting techniques. These values have been used for all the K-A age determinations in this paper. The value $1{\cdot}13 \times 10^{-11}$ per year for the Rb^{87} decay-constant was used for the Rb-Sr ages.

In the past, several suites of minerals from the same pegmatite intrusions have been examined in which it has been possible to determine both the uranium-lead and Rb-Sr ages, and it was apparent from a comparison of these results that the Rb-Sr ages are usually some 20 to 30% greater than the corresponding uranium-lead ages (Wetherill, Tilton, Davis, Aldrich, 1955). The reason for this discrepancy is at present unknown, and while it has been attributed to various causes such as an error in the decay scheme of Rb^{87}, no concrete evidence

to support such a claim has yet been presented.* Consequently, it does not seem unreasonable, for the present, to reduce the Rb-Sr ages by 20% to permit comparison with ages determined by other methods. Such a correction is obviously unnecessary where direct intercomparison of Rb-Sr ages only is to be considered. The analytical results and the resultant computed ages of the four pegmatite intrusives studied are shown in Tables 1 and 2. Several features of the ages determined by the two different decay schemes are evident.

From measurements reported so far it seems that in general the Rb-Sr age determined from a mica is slightly greater than that of an associated feldspar, though there are obvious exceptions in these results in the case of the Grosmont lepidolite and the Londonderry microcline.

There is insufficient evidence available at present to justify theorizing on the causes of such a discrepancy. The obviously excessive age of the Londonderry muscovite could have been caused by post-crystallization rubidium loss An X-ray examination of the mica samples failed to reveal any major structural differences which could account for such a loss. While this fact in no way detracts from the possibility of Rb loss, it does indicate the impracticability of determining the age of a mineral by utilizing a single decay scheme, since it is not possible to predict whether part of the parent or daughter isotope has been lost from a mineral.

In the K-A measurements an age pattern is immediately apparent. In four out of five samples the mica ages indicate that most of the radiogenic argon has been retained. The Wodgina muscovite, however, appears to have lost argon. As it was possible that an error in tracer calibration or incomplete argon recovery may have influenced this result, a second argon determination was carried out, using an independently calibrated tracer and fluxing the sample for a much greater length of time than in the first determination. The argon content was found to be precisely the same, and it was concluded that this mica had lost some of its argon.

Three of the four microclines conform to the pattern suggested by Wetherill, Aldrich, and Davis (1955), showing loss of argon. The fourth microcline appears to have retained its argon. A microscopic examination of the microclines did not reveal any structural features which might account for argon loss in one case and retention in another. The excellent agreement of the three K-A ages at Grosmont is an indication that, with suitable geologic conditions, this method will yield consistent results, although the ages determined should always be considered in relation to possible argon loss.

If Rb-Sr measurements made on mica and feldspar minerals from the same pegmatite intrusion result in ages which are within 5% of one another, it is probable that, with a proper correction, the result obtained is a reasonable assessment of the time that has elapsed since mineralization. The magnitude of this correction will have to be determined by future laboratory and geological data.

Conclusions

It is apparent that mineral-age determinations based only on the use of the Rb-Sr or K-A decay schemes must be treated with considerable reserve. Since

* Since this paper was submitted for publication a value for the Rb^{87} decay-constant of $1{\cdot}61 \times 10^{-11}$ yr^{-1} has been reported by Bähnisch (1955).

Table 1. Analytical data

Serial number	Location of mineral	Mineral	K mg/g	A^{40} (radiogenic) cc/g STP	$A_R{}^{40}/K^{40}$	Rb mg/g	Sr^{87} (radiogenic) $\mu g/g$
52	Catlin Creek	Muscovite	69·8	$1{\cdot}67 \times 10^{-3}$	0·351	29·6	324
						29·4	341
27		Microcline	95·3	$1{\cdot}43 \times 10^{-3}$	0·220	8·02	86·6
						8·32	90·5
21,986	Londonderry	Muscovite	80·7	$1{\cdot}79 \times 10^{-3}$	0·325	22·1	273
						22·6	301
21,988		Microcline	106	$1{\cdot}62 \times 10^{-3}$	0·224	12·9	144
						13·1	143
—	Wodgina	Muscovite	78·2	$1{\cdot}39 \times 10^{-3}$	0·261	30·8	367
						30·6	358
7,383		Microcline	88·2	$1{\cdot}35 \times 10^{-3}$	0·224	15·7	175
						15·5	183
21,999	Grosmont	Lepidolite	84·3	$1{\cdot}97 \times 10^{-3}$	0·343	9·93	106
						9·90	104
21,997		Microcline	99·3	$2{\cdot}26 \times 10^{-3}$	0·334	4·61	52·2
						4·77	51·0
		Lepidolite (inclusion in microcline 21,997)	82·0	$1{\cdot}90 \times 10^{-3}$	0·340	11·3	127
—						11·2	—

The analytical errors involved in individual measurements are less than 5% in all cases.

Table 2. Australian mineral ages

Number	Location of intrusion	Mineral	(Rb-Sr) age $\times 10^{-6}$ yr)	(Rb-Sr) age corrected by 20%	(K-A) age ($\times 10^{-6}$ yr)
52	Catlin Creek	Muscovite	3,450	2,760	2,820
27		Microcline	3,320	2,660	2,200
21,986	Londonderry	Muscovite	3,920	3,140	2,720
21,988		Microcline	3,390	2,710	2,220
—	Wodgina	Muscovite	3,610	2,890	2,420
7,383		Microcline	3,500	2,800	2,220
21,999	Grosmont	Lepidolite	3,250	2,600	2,790
21,997		Microcline	3,370	2,700	2,750
—		Lepidolite (inclusion in microcline 21,997)	3,440	2,750	2,780

there is a possibility that there may be significantly large errors in the radioactive decay-constants of both potassium and rubidium, it seems advisable at present to avoid stating an absolute age for a mineral when either of these decay schemes have been used, but rather to use the ages for purposes of intercomparison. Hence, from the results of this study, it should be concluded that there is a good possibility that the four intrusives examined are of the same age, but to infer that this age is 2800 million years from an inspection of the data may be placing too much reliance on the values of the decay-constants and the potassium branching ratio which were chosen. It should be mentioned, however, that for these samples the age is relatively insensitive to the choice of decay-constants for K^{40}. Apparent argon loss from both feldspars and micas has now been demonstrated, and it should not be assumed that either of these minerals will give a good K-A age from a single measurement. Further studies of suites of minerals from which U-Pb, K-A, and Rb-Sr ages can be determined should clarify the quantitative aspect of this type of measurement.

Acknowledgements—The author wishes to express his thanks to Dr. M. A. Tuve for the use of laboratory facilities to carry out this research, and to Dr. L. T. Aldrich and members of the Carnegie Age Determination group for their continual guidance and assistance, also to Drs. H. S. Yoder and W. S. MacKenzie of the Carnegie Geophysical Laboratory for X-ray and microscopic examination of samples. The help of Dr. A. Wilson and Mr. I. Threadgold of the Geology Department of the University of Western Australia in the collection of samples is gratefully acknowledged.

This work was carried out at the Department of Terrestrial Magnetism, Washington, D.C., while the author was a recipient of a fellowship from the Carnegie Institution of Washington.

References

Aldrich L. T., Doak J. B., and Davis G. L. (1953) *Amer. J. Sci.* **251,** 377–387.

Bähnisch I. (1955) *Z. Physik.* **142,** 565.

Davis G. L. and Aldrich L. T. (1953) *Bull. Geol. Soc. Amer.* **64,** 379–380.

Ellis H. A. *Geol. Surv. Western Australia, Bull.* No. 104.

Hayden R. J. and Inghram M. G. Mass Spectroscopy in Physics Research, *National Bureau of Standards Circular S22*, p. 189.

McMath J. M., Gray N. M., and Ward H. J. *Geol. Surv. Western Australia, Bull.* No. 107.

Suttle A. D. and Libby W. F. (1955) *Analyt. Chem.* **27,** 921–927.

Wasserburg G. J. and Hayden R. J. (1955) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 51–60.

Wetherill G. W., Aldrich L. T., and Davis G. L. (1955) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **8,** 171.

Wetherill G. W., Tilton G. R., Davis G. L., and Aldrich L. T. (1955) *Trans. Amer. Geophys. Union* **36,** 533.

The spectrochemical determination of Cs in igneous rocks, using a chemical concentration procedure

(*Received* 2 *April* 1956)

QUANTITATIVE spectrochemical methods are used to determine Cs in igneous rocks, but often the Cs concentration is below the detection limit. This problem arose in an investigation on trace-element distribution in rocks from the Bushveld Igneous Complex, Transvaal, and it was decided to develop a chemical concentration method, involving removal of SiO_2, R_2O_3, and most of the CaO and MgO. Using the concentrate so obtained, a detection limit of about 0·1 p.p.m. Cs could be reached. About six samples may be analysed per day. Details of procedure were as follows.

1·00 g of fine-ground sample (−120-mesh) was placed in a platinum basin, 5 ml of distilled H_2O, 20 ml HF, and 1 ml 1:1 H_2SO_4 were added, stirred with a Pt spatula, and heated on a sandbath with occasional stirring to break up any lumps which formed. When dry, the sides of the Pt basin were rinsed with distilled H_2O, and the solution was evaporated to dryness, followed by ignition over a flame to remove H_2SO_4 and convert iron salts to the oxide. The residue was cooled, taken up in warm distilled water, $\frac{1}{2}$ g $(NH_4)_2CO_3$ and 4 drops of concentrated NH_4OH were added, and it was transferred without filtering to a 100-ml graduated stoppered flask. After standing 30 min, the solution was filtered, without washing, and evaporated to dryness in a Pt basin. The residue was carefully ignited to remove ammonium salts. The concentrate was then gently scraped together, ground in an agate mortar by hand, and the electrodes filled.

This technique could be adapted for concentrating the alkalies in different types of rocks, as the $(NH_4)_2CO_3$ will precipitate most of the calcium and the magnesium could be precipitated after the final removal of the ammonium salts. More work on these lines is being done.

Blank determinations for caesium were done on the reagents used, with negative results.

The spectrographic procedure described by AHRENS (1954, pp. 47–73) was used. As the concentrate consists mainly of alkali salts, a very steady burn was obtained. Sodium can be used as a variable internal standard or the internal standard may be omitted and the total energy method employed, as was done in the case of Kangerdlugssuaq rocks, the results of which are given below. The granite G-1 was used as a standard, after being concentrated in the same way as the unknown samples. The value 2·2 p.p.m. Cs was used for G-1. A single-point working curve was constructed, plotting ICs-8521·10 against concentration Cs.

In addition to the main investigation on the Bushveld rocks, which will be discussed later, Cs was determined in some syenites from Kangerdlugssuaq, East Greenland, which were provided by Professor L. R. WAGER, and which may serve as an example of the application of the procedure described above.

Nordmarkite (4995)	0·38 p.p.m. Cs
Syenite (4991)	0·55 p.p.m. Cs
Nepheline syenite (4770)	0·8 p.p.m. Cs

These values for syenites are decidedly lower than those for a number of granites (various localities) which have been analysed by the same or related prodecure and which also are based primarily on the standard granite G-1.

Acknowledgement—A grant from African Explosives and Chemical Industries enabling the author to carry out these investigations with Dr. L. H. AHRENS, Department of Geology and Mineralogy, Oxford, is gratefully acknowledged.

Department of Chemistry,
University of Pretoria,
South Africa

C. J. LIEBENBERG

REFERENCE

AHRENS L. H. (1954) *Quantitative spectrochemical analysis of silicates* Pergamon Press, London, 122 pp.

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

I. GENERAL

1. Papers on geochemistry should be submitted to the editors for the appropriate country or language (*Papers on cosmochemistry should be sent to Prof. F. A. Paneth, F.R.S.*). Papers submitted for publication will naturally be judged from the standpoint of scientific originality and novelty. Technical details of apparatus used in scientific investigation can, however, be presented in brief notes. Critical comments or preliminary results requiring early publication should be submitted as Letters to the editors. Where possible, letters should be confined to 500 words. The preparation of progress reports and review articles will be invited by the editors from time to time. The journal appears as independent and complete numbers, which are combined into volumes of about 300 pages.

2. Only papers which have not been previously published can be accepted. Authors must agree not to publish elsewhere a paper submitted to and accepted by *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

3. Fifty reprints of each paper are provided free. Additional copies can be purchased if ordered at the time the first proofs are returned.

II. SCRIPT REQUIREMENTS

1. Scripts must be written in one of the three official languages—English, French, or German.

2. The script should be typed (not a carbon copy). The text must be ready for printing and should be carefully checked for errors. Authors will receive proofs for correction.

3. Illustrations should accompany the script, mounted on separate sheets. Line diagrams that require to be redrawn should include all relevant details. Half-tone illustrations should be restricted to the minimum necessary. Photographs should be enlarged sufficiently to permit their clear reproduction, and if words or numbers appear in them, two copies should be sent, one clearly printed and the other without inscription. All illustrations should be provided with descriptive legends, which should be given on a separate sheet.

4. References in the text should be given by quoting the author's name and year of publication, i.e. AHRENS (1952). **Full references should be listed at the end of each paper, in alphabetical order, in the following manner:**

AHRENS L. H. (1952) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2**, 168.

and should include the standard abbreviated title of the journal, year, volume number, and page number.

5. The text of articles submitted should be concise and in a readily understandable style. The technical description of the methods used should only be given in detail when such methods are new. The essential contents of each paper should be briefly recapitulated in an abstract in English. Such an abstract may, however, be submitted by the author in the language of the original typescript for translation into English by the editorial staff.

6. To conserve space authors are requested to mark less important portions of the paper (such as description of methods, record of experimental results, etc.) for printing in smaller type.

FILED IN STACKS

Just Published

Irradiation Colours and Luminescence

A Contribution to Mineral Physics

By Dr. Karl Przibram
Emeritus Professor of Physics at the University of Vienna

Translated and revised in collaboration with the author
By John Espenett Caffyn
Lecturer in Physics, Durham Colleges in the University of Durham

In his book *Verfärbung und Lumineszenz*, Professor Przibram provided an extensive treatment of colouration in minerals, and the luminescence which is associated with it. Due to the author's familiarity with the work carried out in Vienna and Göttingen, it was perhaps considered more thoroughly than the work carried out elsewhere, but Professor Przibram omitted no important work in the field, notwithstanding the difficulty experienced in obtaining recent Russian literature.

In the translation, Dr. Caffyn took the opportunity of revising the text, and some 500 additional references were added. Professor Przibram provided new material to make *Irradiation Colours and Luminescence* a completely up-to-date critical survey, and the only recent book which describes the colourations and luminescence produced by exposure to ionizing radiation of both natural and synthetic crystals.

In this book the mineralogist will find how far present-day physical methods will explain some of the phenomena puzzling to mineralogists: the physicist, interested in the solid state, may be assisted to a better understanding of the nature of imperfect crystals.

Ample scope for further studies is provided in the extensive references in the text and the 49 pages of bibliography.

Table of Contents

1. Introduction
2. Apparatus for the Production and Investigation of Colouration
3. The Colouration of Alkali Halides and other Substances: Experimental
4. The Photoelectric Effects
5. Theoretical Treatment
6. Colouration of Glasses
7. Colouration by Colloidal Particles
8. The Theory of the Growth of the Colour Intensity
9. Luminescence
10. Luminescent Excitation by Agents other than Light
11. Natural Colouration of Minerals
12. Rocksalt
13. Other Halides (excluding Fluorite)
14. Fluorite (CaF_2)
15. Oxides and Sulphides
16. Carbonates
17. Sulphates
18. Nitrates and Phosphates
19. Silicates
20. Diamond
21. The Pleochroic or Colouration Haloes
22. Conclusion

References
Index (Subject)

1956 **xiv + 328 pages** **73 illustrations** **63s.**

BOOKS MAY BE ORDERED WITHOUT OBLIGATION FOR 14 DAYS FREE EXAMINATION

PERGAMON PRESS LTD., 4 & 5 FITZROY SQUARE, LONDON W.1

PRINTED AT THE UNIVERSITIES PRESS, BELFAST, NORTHERN IRELAND